

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

**Ю. М. Поплавко**

## **Фізика твердого тіла**

**Том 1.**

**Структура, квазічастинки, метали, магнетики**

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як підручник для студентів, які навчаються за  
спеціальністю «Мікро- та наносистемна техніка»*

Київ – 2017

УДК  
ББК  
П

*Затверджено Вченою радою  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
(Протокол № 5 від 15 травня 2017 року)*

**Рецензенти:**

*Білоус А.Г.*, академік НАН України, д-р хім. наук, професор,  
Інститут неорганічної хімії НАН України

*Петровський В.Я.*, д-р техн. наук, професор,  
Інститут проблем матеріалознавства НАН України

*Осінський В.І.*, д-р техн. наук, професор,  
Центр оптоелектронних технологій мікроприладів,  
НТК «ІМК» НАН України

**Відповідальний  
редактор:**

*Якименко Ю.І.*, академік НАН України, д-р техн. наук,  
професор, Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

**Поплавко Ю. М.**

П Фізика твердого тіла : підручник. В 2-х томах. / Ю. М. Поплавко. –  
Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – Том 1:  
Структура, квазічастинки, метали, магнетики. – 415 с. – Бібліогр. : с. 414–  
415. – XX пр.

ISBN 978-966-622-

ISBN 978-966-622- (Том 1)

Підручник відповідає навчальним планам спеціальностей 105 – «прикладна фізика та наноматеріали», 153 – «мікро- та наносистемна техніка» та 171 – «електроніка». Розглядаються основи симетрії і структури кристалів, наносистем і композитів, а також основні властивості металів, діелектриків, напівпровідників та магнітних матеріалів. Наведено основи теорії і експериментальні дані, а також специфікації основних матеріалів, необхідних для практичного застосування в електроніці. Беруться до уваги результати сучасних досліджень у галузі нанофізики та нанотехнології матеріалів; особлива увага приділяється впливу внутрішньої структури на фізичні властивості наноматеріалів і перспективи їх використання в електроніці.

Підручник ґрунтується на багаторічному досвіді автора з викладання фізики твердого тіла і призначений для студентів вищих навчальних закладів із спеціалізацією у галузі електронної техніки. Книга може бути також використана аспірантами, інженерами і дослідниками, що спеціалізуються в галузі електронного матеріалознавства.

УДК  
ББК

ISBN 978-966-622-

ISBN 978-966-622- (Том 1)

© Ю. М. Поплавко, 2017

© КПІ ім. Ігоря Сікорського (ФЕЛ), 2017

# Зміст

## Том I

Передмова .....	5
Вступ.....	8
1. Структура і симетрія твердих тіл .....	22
1.1. Природа зв'язків атомів у твердих тілах .....	22
1.2. Дефекти структури кристалічної решітки.....	38
1.3. Симетрія кристалів: елементи і операції симетрії.....	53
1.4. Класифікація кристалів за симетрією структури.....	63
1.5. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами.....	74
1.6. Основні кристалічні структури .....	84
1.7. Структура і симетрія квазікристалів і наноматеріалів.....	98
1.8. Симетрія композитів .....	112
2. Механічні та теплові властивості твердих тіл.....	124
2.1. Тензор механічних напружень .....	125
2.2. Тензор механічних деформацій.....	130
2.3. Пружна жорсткість і пружна податливість .....	133
2.4. Пружні хвилі у кристалах .....	138
2.5. Основні теплоенергетичні характеристики твердого тіла.....	145
2.6. Теплове розширення твердих тіл .....	148
2.7. Теплоємність кристалів.....	157
2.8. Теплопровідність твердих тіл.....	172
3. Квазічастинки у твердих тілах.....	185
3.1. Особливості статистики квазічастинок .....	189
3.2. Фотони .....	194
3.3. Фонони.....	197
3.4. Магнони.....	208
3.5. Електрони в атомах .....	215
3.6. Електрони у кристалах .....	221
4. Метали .....	239
4.1. Визначальні особливості металів.....	239
4.2. Електропровідність металів.....	242
4.3. Теплові властивості металів .....	255
4.4. Електронні властивості металів, поверхня Фермі.....	260
4.5. Механізми розсіювання електронів у металах.....	274
4.6. Особливі електронні стани в металах.....	280
4.7. Надпровідність металів і сплавів .....	301

5. Магнетики .....	324
5.1. Основні визначення .....	326
5.2. Невпорядковані магнетики .....	333
5.3. Феромагнетизм.....	353
5.4. Антиферомагнетизм і феримагнетизм.....	377
5.5. Наномагнітні матеріали .....	392
Література .....	414

## Том II

Передмова .....	5
Вступ.....	6
6. Діелектрики.....	19
7. Активні діелектрики .....	105
8. Напівпровідники.....	207
9. Фазові переходи .....	317
Література .....	378

## Передмова

«Фізика твердого тіла» є одним з провідних навчальних курсів для студентів спеціальностей 105 – «прикладна фізика та наноматеріали», 153 – «мікро- та наносистемна техніка» та 171 – «електроніка». Сучасна фізика твердого тіла охоплює широке коло питань, але у даному підручнику описуються, головним чином, *електрофізичні* властивості металів, напівпровідників, діелектриків та магнетиків, що у першу чергу необхідно для фахівців з прикладної фізики та електроніки. Ці спеціальності відрізняються різноманітними науково-технічними проблемами, але всі вони завершуються втіленням розробок у реальні прилади, які засновані на фізичних властивостях тих або інших твердих тіл (у тому числі й прилади, реалізовані на основі нанотехнологій).

Прикладна фізика та, зокрема, наноелектроніка – галузь науки і техніки, у якій досліджуються електронні явища в речовинах (головним чином – твердотільних), і на основі результатів цих досліджень розроблюються методи створення електронних приладів, електронних схем і систем. Можна також визначити електроніку як науку про взаємодію електронів з електромагнітними полями і як науку про методи створення електронних матеріалів, приладів і пристроїв, у яких ця взаємодія використовується для перетворення електромагнітної енергії, в основному, для передачі, обробки і збереження інформації.

Теоретичні задачі спеціальності – це дослідження взаємодії електронів як з макроскопічними полями у робочому просторі електронного приладу, так і взаємодії електронів з мікроскопічними полями іонів, атомів, молекул або кристалічної решітки. Практичні задачі електроніки зводяться до розробки електронних приладів і пристроїв, що виконують різні функції у системах перетворення і передачі інформації, у системах керування, в обчислювальній техніці, а також в енергетичних пристроях.

Таким чином, фізика твердого тіла має велике значення для фахівців з прикладної фізики та електроніки. Однак для навчання студентів дисципліні «Фізика твердого тіла» (ФТТ) бракує україномовних підручників і особливо це стосується технічних університетів. Для

*фізичних факультетів загальних університетів України навчальні посібники з фізики твердого тіла існують (наприклад, навчальний посібник із ФТТ, 1985 р., авторів М.В. Курика і В.М. Чмотя, та навчальний посібник із ФТТ, 2003 р., автор І.М. Болеста). Але ці корисні книги мають суто академічну направленість, і тому їх зміст значно відрізняється від конкретної програми з фізики твердого тіла для прикладних спеціальностей технічних університетів.*

Існуючі у світовій літературі монографії і підручники з фізики твердого тіла видані здебільшого англійською мовою. Численні посібники із фізики твердого тіла, що були перекладені з англійської мови на російську у 1970...1990 рр., теж у своїй більшості призначені для фізичних факультетів університетів. Сучасна англomовна література в Україні практично недоступна для студентів, а видані у Росії книги натеper стали рідкістю, що утрудняє саmostійну роботу студентів. Треба також зазначити, що у даний час не тільки навчальна, але й монографічна література не встигає за бурхливим розвитком матеріалознавства – *прикладною* фізикою твердого тіла. Це стосується багатьох областей знань і технологій – від конструкційних матеріалів до електроніки і біології. Особливо швидко розвиваються натеper нанофізика і нанотехнології: зрозуміло, що про них немає й згадки у книжках з фізики твердого тіла, виданих 30...40 років тому.

Даний підручник являє собою курс «Фізики твердого тіла», написаний згідно програми для фахівців з прикладної фізики та електроніки для технічних університетів України. Підручник відрізняється тим, що математичні докази у теоріях значно спрощені й найперше виділяються основні поняття про фізичні явища у твердих тілах та їх порівняно прості пояснення. Ця книга відрізняється від традиційних навчальних посібників з фізики твердого тіла також своєю спрямованістю: вона у першу чергу орієнтована на підготовку фахівців з прикладної фізики та наноматеріалів. Тому більшість розділів підручника присвячені сучасним науково-технічним проблемам електронного матеріалознавства; крім того, надаються й найважливіші приклади застосування теоретичних знань до технічних приладів. Такий підхід до викладу матеріалу

обумовлений сучасною тенденцією до синтезу і взаємного проникнення знань, які відносяться, на перший погляд, до різних областей науки.

Підручник значною мірою задовольняє поставленим завданням: майбутній фахівець з прикладної фізики та електроніки зможе ознайомитися з природою основних фізичних ефектів у металах, діелектриках, напівпровідниках, магнетиках і відповідних наноматеріалах, а також із фізичними параметрами конкретних матеріалів, на яких базується сучасна електроніка та приладобудування. У навчальному посібнику використаний науковий внесок автора у дану область, а також сучасна наукова література, представлена, в основному, закордонними (англомовними) джерелами.

Автор висловлює глибоку подяку доктору технічних наук, професору С.О. Воронову за обговорення результатів, доценту, кандидату технічних наук В.І. Ільченко за редагування книги і участь у написанні 8 глави, а також кандидату технічних наук Ю.В. Діденко за допомогу у підготовці книги до видання.

Даний підручник видано за сприяння кафедри «Прикладна фізика» фізико-технічного інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», де автор багато років викладає курси «Фізика твердого тіла» та «Фізичне матеріалознавство».

## Вступ

До твердих тіл відносяться, перш за все, кристали, а також полікристали і кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та нові речовини, компактовані з нанокристалічних структур.

*Кристали* характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої будови. Тому кристали можна описувати тривимірною (3D) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів нібито «нескінченно» транслюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку. Зовні кристали зазвичай обмежені плоскими поверхнями – гранями, які сходяться під *строго визначеними кутами*, рис. В1.

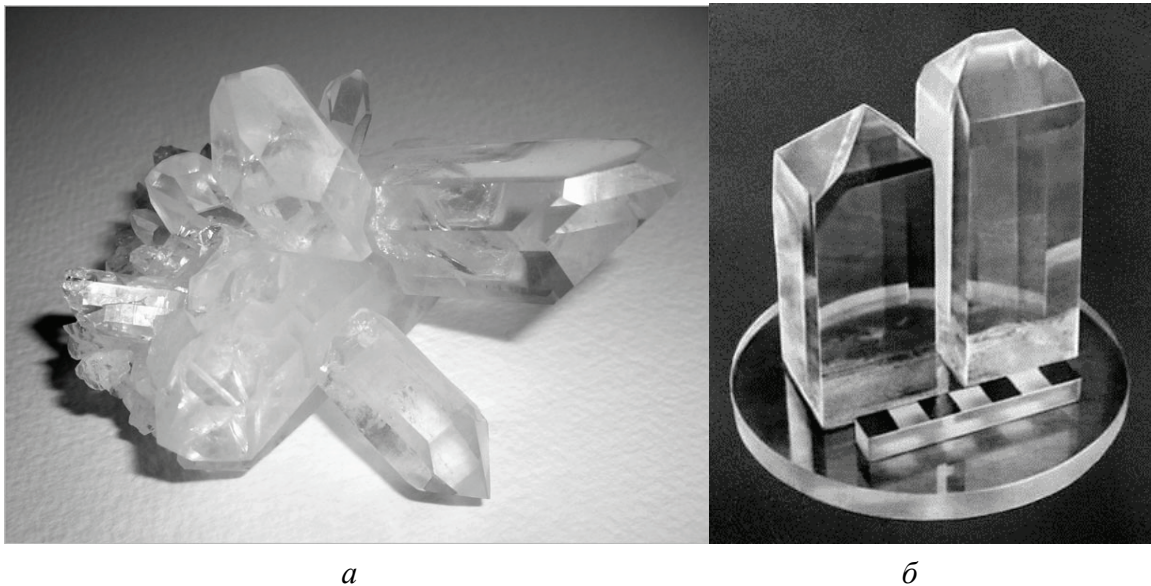


Рис. В1. Гексагональні кристали кварцу (а) та тетрагональні кристали KDP (б)

Хоча кристал може й не мати форми багатогранника, проте він має характерні властивості, що різко відрізняють його строго впорядкований кристалічний стан від невпорядкованого аморфного чи склоподібного стану. Кристали характеризуються певною симетрією фізичних властивостей, яка відповідає симетрії внутрішньої структури. Та чи інша симетрія зумовлює також анізотропію багатьох фізичних характеристик монокристалу, особливо його електричних, теплових, механічних (а іноді й магнітних) параметрів.

*Полікристали* складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів, рис. В2). Макроскопічна структура полікристалів



зовні здається неупорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти або блоки) є малими кристаликами з певно вираженою регулярною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал.

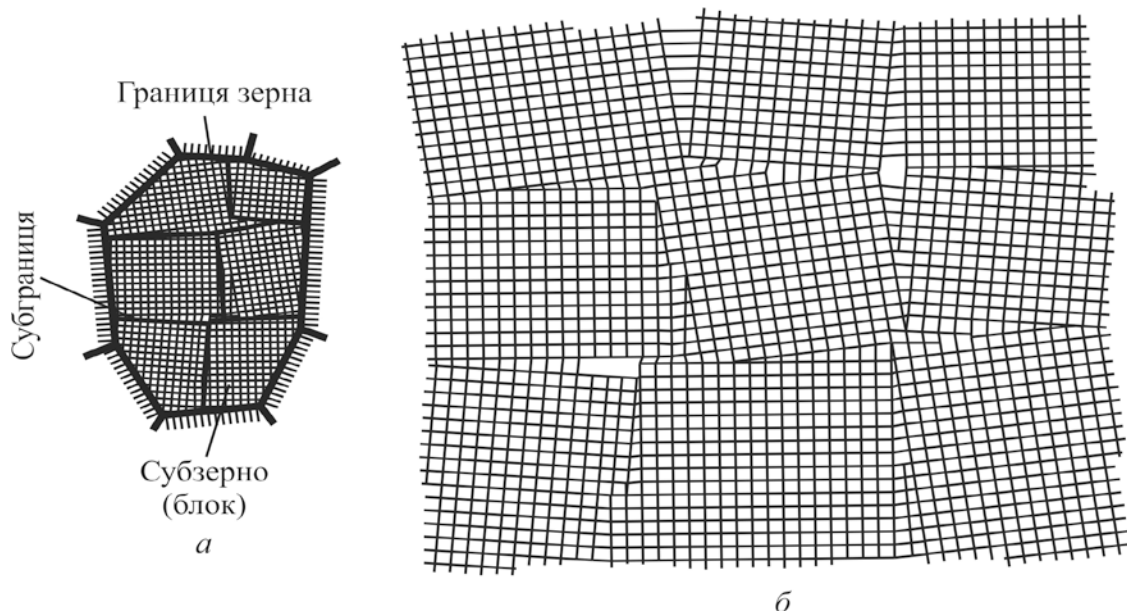


Рис. В2. Кристаліт із гранями (а) та блок (мозаїка) кристалітів у полікристалі (б)

*Склоподібний* та *аморфний* стани твердих тіл характеризуються відсутністю дальньої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються вже не далеким порядком у розміщенні атомів (як кристали) але *ближнім впорядкуванням*. Поблизу декількох сусідніх атомів структура скла здається впорядкованою і можна визначити певне координаційне число, що характеризує кількість ближніх сусідів. Однак для віддалених атомів скла взаємна кореляція в їх розташуванні порушується. Тим не менш, для склоподібного стану впорядкованість дещо більша, ніж у аморфному стані, тобто координаційне число більше для скла, ніж для аморфного стану.

Інші *впорядковані системи* теж можуть мати велике значення для практичного використання твердих речовин в електроніці. Це стосується, перш за все, таких *двовимірних (2D)* систем, як плівки. Для 2D систем строго впорядкована структура можлива тільки в площині. На рис. В3 показано іншу двовимірну структуру – кристал графену, який має великі перспективи для застосування в електроніці.

Якщо ж двовимірна (планарна) структура багаторазово повторюється в напівпровідниковому кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму»,

яка має відношення до  $2D$  наноструктур. Структури з квантовими ямами широко використовуються у сучасній електроніці.

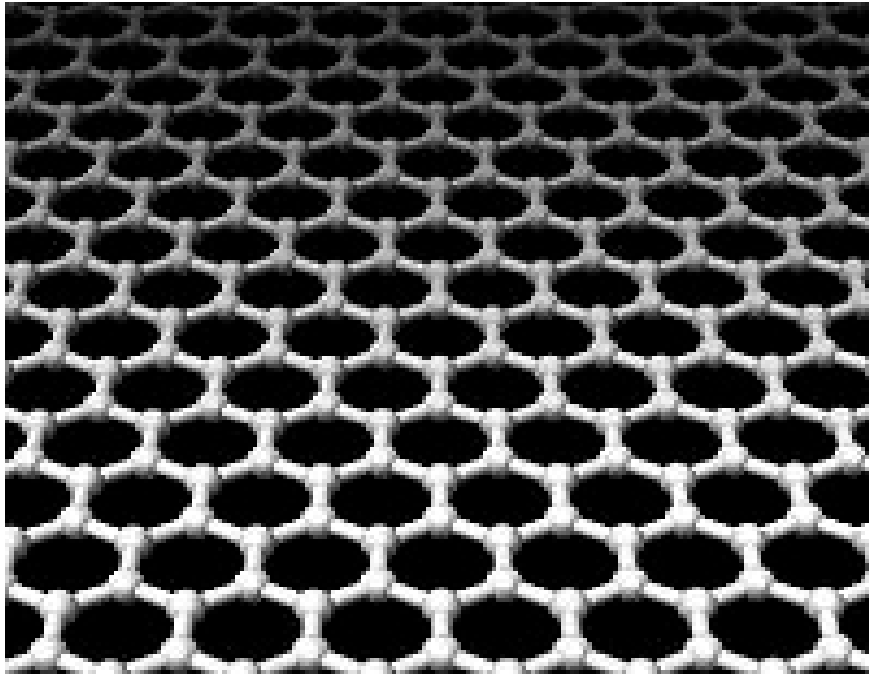


Рис. В.3. Кристалічна система графену –  $2D$  гексагональна решітка

Відповідно, до  $1D$  наноструктур належать лінійні (дротоподібні) системи, в яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напрямку («квантові нитки»). До таких систем відносять, зокрема, пористий кремній, у якому квантові нитки розташовані хаотично.

Інший приклад одновимірних структур – нанотрубок – показано на рис. В4. Вони вже зараз знаходять широке застосування у техніці, у тому числі – в електроніці.

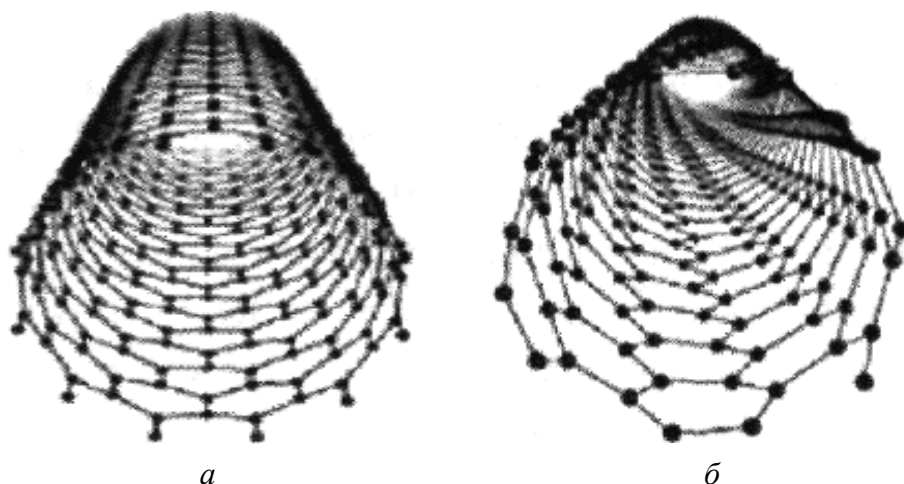


Рис. В.4. Моделі нанотрубок

Відомі також наносистеми, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними з відстанню між атомами. Такі нульвимірні (0D) системи можуть бути «квантовими точками», у яких впорядковані лише  $10 \dots 10^3$  атомів. На рис. В5 показано квантову точку; на квадратному мікроні кремнієвої підкладки регулярно розміщуються більш як тисяча таких квантових точок. У результаті кристал із врослими у структуру мільярдами квантових точок отримує якісно нові властивості.

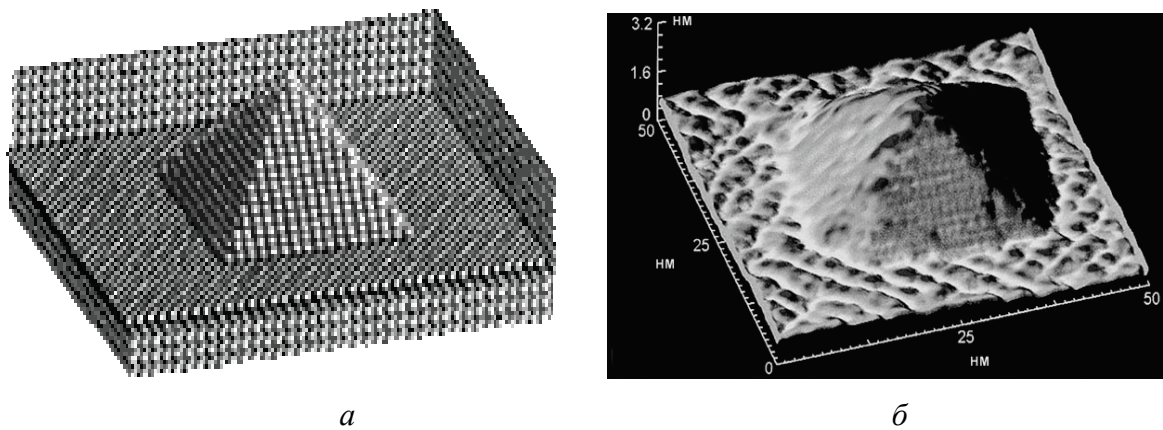


Рис. В5. Квантова точка (піраміда атомів германію сформована на кремнієвій підкладці): *а* – комп'ютерна модель; *б* – зображення цієї ж точки в електронному мікроскопі

Фізика твердого тіла і нанофізика, як важливі частини *фізики конденсованих середовищ*, у технічному вузі є завершальною частиною курсу загальної фізики і спирається на знання, отримані студентами у попередніх розділах фізики. Місце фізики твердого тіла серед класичної механіки, квантової механіки і інших розділів фізики ілюструється на рис. В.6. Фізика твердого тіла знаходиться, в основному, у межах класичної і квантової механіки.

З рисунку видно, що класична фізика – це галузь малих швидкостей  $v$  (у порівнянні зі швидкістю світла  $c$ ), а також малих відносин сталої Планка  $\hbar$  до дії частинки  $S$ . Стала Планка за фізичною розмірністю означає «момент кількості руху», що дорівнює добутку «енергія  $\times$  час = довжина  $\times$  імпульс». Для визначення дії  $S$  (що характеризує рух частинки) необхідно перемножити шлях, що проходить частинка, на її імпульс. Тому й розмірність  $S$  виявляється такою ж, як і розмірність сталої Планка  $\hbar$ , і обидві шкали на рис. В6 безрозмірні.

Фізика конденсованих середовищ (зокрема, фізика твердого тіла) базується не стільки на класичній механіці, скільки на основних методах і уявленнях квантової механіки, рис. В6. Але релятивістська механіка

Ейнштейна у фізиці конденсованих середовищ практично не використовується, хоча деякі положення релятивістської квантової механіки є важливими для розуміння природи *магнетизму* в атомах, тонких плівках і нанорозмірних структурах.



Рис. В6. Схематичне зображення зв'язку різних областей фізики

Фізика твердого тіла досліджує природу утворення твердих тіл, їх структуру (атомну й енергетичну) та основні фізичні властивості – електромагнітні, оптичні, теплові, механічні та ін. – які зумовлюють широке використання твердих тіл в електроніці, приладобудуванні, електротехніці та машинобудуванні. Фізика твердого тіла вивчає досить складні просторові решітки, що складаються з мікроскопічних частинок – атомів, іонів або молекул. При цьому сили, що діють між цими частинками, мають здебільшого електростатичне походження. І хоча атом як частинка є електронейтральним, електричні заряди у ньому не містяться в одній точці – вони трохи рознесені. Тому й під час утворення твердого тіла, коли атоми наближаються один до одного, різнойменні заряди притягуються, а однойменні – відштовхуються.

Сила, що діє між атомами, є різницею сил притягання і відштовхування. Вплив, який чинить один атом на рух електронів в іншому атомі, є таким, що результуюча сила – це завжди сила притягання. Діюче на віддалі притягання атомів (іонів, молекул) є власне причиною утворення й існування твердих тіл. Однак притягання домінує доти, доки атоми не наблизяться один до одного так близько, що майже стикаються. Тоді починає переважати їх відштовхування – ці сили близькодіючі. На деякій

відстані сила відштовхування стає рівною силі притягання; тоді з декількох атомів або іонів утворюється молекула, а з їх безлічі – тверде тіло.

Для фізики твердого тіла дуже важливо встановити природу сил відштовхування. Оскільки розміри електрона у сто тисяч разів менші від розмірів атома (і настільки ж малим є розмір ядра атома), то з погляду *класичної* механіки може здатися, що атом в основному складається з «порожнечі» – так мало місця займають у ньому власне електрони і ядро. Однак у фізиці твердого тіла (і особливо в її важливому розділі – кристалографії) робиться цілком обґрунтоване припущення про те, що атом (або іон) поводить себе так, як якась тверда кулька. Саме тому у фізиці твердого тіла широко застосовують поняття атомного або іонного *радіусу* (ці дані для атомів та іонів різних хімічних елементів наведено у таблицях). Тобто кристал можна зобразити у вигляді регулярної решітки правильно розташованих квазітвердих кульок (іонів, атомів або молекул).

Висока «твердість» нібито порожнього атома-кульки в квантовій механіці пояснюється тим, що зі зближенням атомів зменшується можливий простір для руху зв'язаних у них електронів і відповідно зменшується невизначеність координати. Згідно із співвідношенням невизначеності (Гейзенберга) це призводить до більшої невизначеності імпульсу, а тим самим – і до зростання величини імпульсу. У підсумку підвищується кінетична енергія руху електронів, а з нею і повна енергія. Саме таке збільшення енергії у разі зближення частинок призводить до їх відштовхування. В результаті енергетично вигідним положенням для атомів виявляється їх певне віддалення один від одного. Таким чином, *сила відштовхування*, що забезпечує рівновагу в структурі твердого тіла, має *квантову природу*.

Тверді тіла – напівпровідники, метали, діелектрики, магнетики, наноматеріали – служать основними матеріалами електроніки. Очевидно, що для електроніки найважливішими властивостями твердих тіл являються їх *електричні* характеристики, а серед них – питома електропровідність  $\sigma$ . До речі, цей параметр є зручним і для класифікації твердих тіл. Електропровідність вимірюється в одиницях [См/м] і визначає густину струму  $j$  [А/м<sup>2</sup>], що виникає у речовині під дією електричної напруженості  $E$  [В/м] – згідно закону Ома:  $j = \sigma E$ . У різних твердих тілах температурна залежність провідності  $\sigma(T)$  суттєво відрізняється, рис. В7.

Для діелектриків і металів залежності  $\sigma(T)$  протилежні: у той час, як у діелектриках величина  $\sigma$  зростає з температурою за експоненціальним законом (оскільки тепловий рух генерує нові носії заряду), у металах  $\sigma$  змінюється приблизно як  $T^{-1}$  через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. Тому за низьких температур електропровідність металів значно зростає, прямуючи до нескінченності (у випадку *надпровідності*  $\sigma = \infty$ ). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення  $\sigma$  наближається до нуля, тому що за відсутності теплового руху і радіаційних впливів вільні носії заряду не генеруються. Завдяки дуже малій електропровідності (за нормальної температури  $T \approx 300$  К зазвичай  $\sigma < 10^{-10}$  См/м) діелектрики часто називають електричними *ізоляторами*.

У відношенні до залежності  $\sigma(T)$  якісно різняться лише метали і діелектрики, рис. В7; напівпровідники поведуться подібно до діелектриків, але відрізняються від них значно більшою електропровідністю. Якщо температура підвищена, то розподіл кристалів на напівпровідники і ізолятори стає менш чітким (і в тих, і в інших легко активуються вільні носії заряду – електрони).

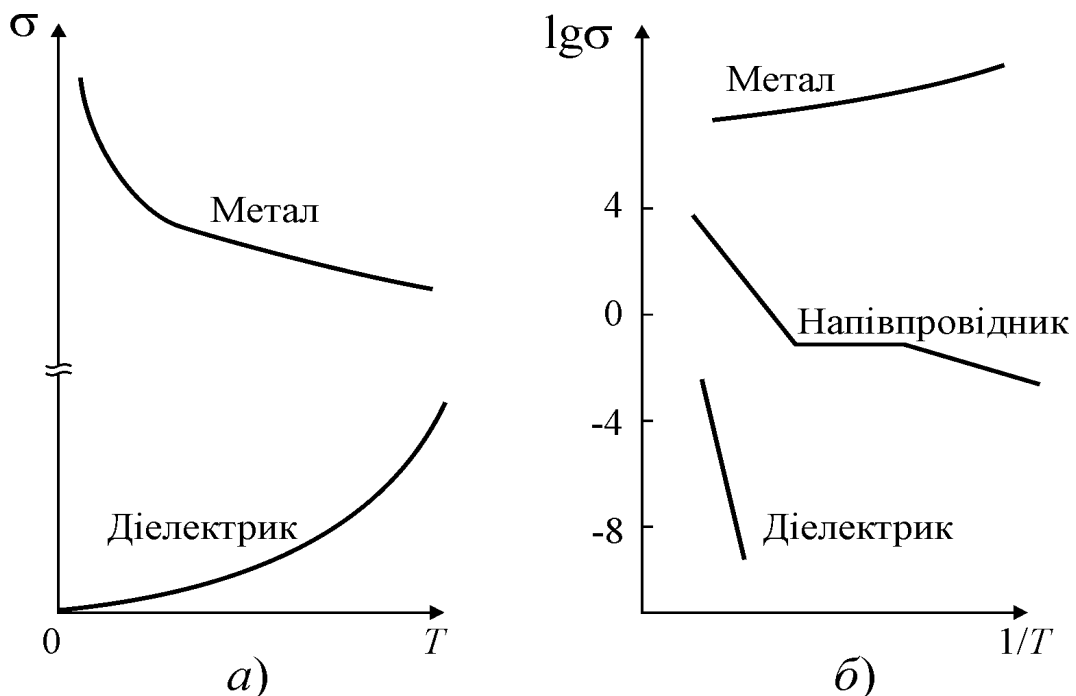


Рис. В7. Температурна залежність провідності твердих тіл: а – звичайний масштаб, б – застосовано логарифмічний масштаб для  $\sigma$  і показана обернена температура

Різноманітні властивості твердих тіл пов'язані як із природою хімічного зв'язку в них, так і з енергетичним спектром їх електронів.

Вивчення атомної будови та енергетичних спектрів кристалічних та некристалічних тіл є фундаментальними проблемами фізики твердого тіла, оскільки їх розв'язання забезпечує свідомий пошук матеріалів із керованими (наперед заданими) властивостями.

Як уже зазначалося, відмітною ознакою твердих тіл є впорядкованість структури, тобто чітка кореляція положень сусідніх атомів. Цей порядок може бути обмежений ближнім порядком, який поширюється на більше або менше оточення даного атома. В аморфних тілах ближній порядок значно зменшується зі збільшенням відстані, іноді він може обмежуватися мікрокристалітами, що невпорядковано примикають один до одного. Однак переважна більшість твердих тіл має далекий порядок, тобто має кристалічну решітку, яка поширюється на значні відстані. Велика різноманітність геометричних структур і можливих просторових зв'язків у решітках призводить до великого числа різних явищ у твердих тілах.

Кожен реальний кристал завжди має певне відхилення від ідеальної геометричної структури. Крім того, кожне тіло має скінчені розміри; таким чином, кристал завжди є обмеженим – або зовнішніми поверхнями, або внутрішніми поверхнями розділу. Це твердження тривіальне, однак воно істотне для багатьох фізичних явищ. Не можна також цілком знехтувати порушеннями в об'ємі реального кристала, включенням сторонніх атомів у основні ґратки, домішками, локальними порушеннями періодичності ґратки.

Тепловий рух атомів у кристалічних решітках також призводить до відхилення структури від строгої періодичності. Власне кажучи, періодичні решітки утворені не самими атомами, а положеннями рівноваги, у яких вони знаходились би за температури абсолютного нуля, тобто *в основному стані* кристала. Кожне відхилення від основного стану веде до порушення порядку. Однак й за нормальних температур (близько 300 К) ці відхилення настільки малі, що саме порядок у решітках визначає властивості кристала.

Вивчення властивостей твердого тіла, у першому наближенні, зводиться до двох комплексних задач:

- Визначення основного стану того або іншого твердого тіла і причин його стабільності (з'ясування природи сил, що утримують атоми у решітках).

- Поводження твердого тіла під дією зовнішніх впливів: тобто пояснення і очікування тих чи інших фізичних властивостей твердих тіл – електричних, теплових, механічних і та ін.

Перший комплекс питань характеризується такими поняттями, як кристалічна структура, хімічні зв'язки, сили зчеплення, енергія зв'язку. Але розв'язання цих проблем тільки на перший погляд здається незалежним від відповіді на питання про поведження твердого тіла під впливом зовнішніх впливів. Насправді, розв'язок першої задачі може бути отримано тільки за допомогою розв'язку другої задачі, оскільки кожен експеримент означає вплив, тобто збурювання основного стану. Висновки щодо властивостей твердого тіла в основному стані можуть бути зроблені тільки після дослідження впливу на нього прикладеного ззовні електричного або магнітного поля, градієнта температур, опромінення світлом і т.д.

Явища, що становлять першочерговий інтерес, визначаються існуючими можливостями впливу. Можливості ці наступні:

- *Електричні поля.* Досліджується перенос зарядів, тобто електричні струми. Саме ці дослідження й зумовлюють феноменологічний поділ твердих тіл на метали, напівпровідники і діелектрики. Механізм *переносу* електричного заряду в електричному полі (електропровідності) дозволяє розділити електронні й іонні типи електропровідності. В електричних полях у твердих тілах досліджується також механізм *поділу* електричного заряду – поляризація, яка може бути електронною, іонною та дипольною.

- *Магнітні поля.* Різні результати впливу магнітного поля на тверді тіла, у залежності від їх хімічного складу і структури, призводять до явищ діамагнетизму, парамагнетизму, феромагнетизму і антиферомагнетизму (а також їх комбінації – феримагнетизму). Широко використовуваним методом дослідження є додаткове включення магнітного поля під час вивчення явищ переносу в електричних полях. Цей додатковий параметр багаторазово збільшує число виникаючих ефектів і дозволяє отримати значну інформацію про властивості твердого тіла.

- *Температурний градієнт,* під дією якого теплова енергія переноситься від гарячих до холодніших ділянок твердого тіла. Разом із теплотою можливий також і перенос електричних зарядів. Перенос енергії описується різними механізмами, так само як і перенос заряду.



- *Опромінення світлом.* Поглинання, відбиття і розсіювання світла дають важливу інформацію про взаємодію електромагнітних хвиль із твердими тілами.

- *Опромінення електронами, позитронами, нейтронами й іншими корпускулярними частинками* використовуються як зонди для дослідження властивостей твердих тіл.

- *Дозоване внесення порушень* у кристалічну решітку, що дає можливість отримати важливу інформацію про кристал завдяки внесенню у нього сторонніх атомів, утворенню у кристалі вакантних місць, атомних заміщень у решітках і т.д.

Теоретичний опис усіх зазначених явищ за допомогою єдиної моделі неможливий. Для цього багаточастинкова система твердого тіла занадто складна. Тому й доводиться застосовувати *наближення*. Для розгляду окремих питань використовуються спрощені моделі, що підходять до даної проблеми. Однак метою різних теорій твердого тіла повинне бути приведення різноманітних сторін теоретичного опису явищ до єдиної концепції.

Такою концепцією є уявлення про *квазічастинки* – елементарні збудження у твердому тілі. Справа у тому, що навіть у разі дуже слабого збудження у твердих тілах введена у них енергія в більшості випадків сприймається не лише однією частинкою в кристалі (незалежно від всіх інших). Між усіма частинками в кристалі (атомами, іонами й електронами) існує сильна взаємодія, і тому енергія, передана одній частинці, дуже швидко розподіляється між іншими частинками. Концепцію квазічастинок – різних *підсистем збудження* у твердому тілі – можна вважати основним принципом для вивчення фізики твердого тіла.

Таким чином, об'єктом дослідження є тверде тіло у збудженому стані. Енергія збудження може бути тепловою енергією, яка може вводитися ззовні або з'являтися під час зовнішнього порушення кристалічної решітки. Енергія теплового збудження може бути передана різним підсистемам твердого тіла. Наприклад, вона може бути передана валентним електронам або іонним залишкам, вона може проявитися як кінетична енергія коливання іонів кристалічної решітки або як енергія зв'язаної системи спінів у ферромагнетику.

Збуджений стан, що лежить енергетично близько до основного стану, описується як збудження порівняно невеликого числа *незалежних осциляторів*. Саме такий спосіб використовується у динаміці решітки твердого тіла для опису малих коливань іонів решітки навколо положень їх рівноваги. Складний колективний коливальний стан розкладається на незалежні нормальні коливання; ці нормальні коливання квантуються. Відповідні кванти називаються *фононами*, вони й утворюють собою приклад динамічних елементарних порушень. Фонони багато у чому відповідають уявленню про елементарні збудження *фотони* – кванти електромагнітного поля.

Другий приклад сильного спрощення формального опису колективної взаємодії у багаточастинковій системі під час колективного збудження полягає у наступному. Вводиться уявлення про рух заряджених частинок як «газу» однойменно заряджених частинок. Очевидно, що кожна частинка повинна відштовхувати інші аналогічні частинки із свого оточення. Формально це може бути описано картиною, у якій немає взаємодії між частинками, але частинка, що спостерігається, супроводжується «хмаркою» заряду протилежного знака, що частково компенсує заряд даної частинки. Таким чином *взаємодія*, тобто вплив інших часток на рух даної частинки, замінюється *інерцією* зарядженої хмарки, яку частинка повинна «тягти за собою» під час свого руху. Тобто система взаємодіючих частинок замінена системою не взаємодіючих частинок, однак динамічні властивості нової *квазічастинки* змінюються. Такі квазічастинки також являють собою приклад елементарних збуджень (полярон, екситон, куперівські пари електронів, тощо).

У твердих тілах існує багато можливостей досліджувати елементарні збудження. Поряд із фононами – квантами коливань кристалічної решітки – існують колективні збудження електронів у металах, що називаються *плазмонами*. Таким же чином спінова система атомів магнітних решіток описується спіновими хвилями з відповідними квантами – *магнонами*. Також елементарними електронними збудженнями в діелектриках є полярони, а в напівпровідниках – екситони.

Означення квазічастинки може бути різним. Якщо описувати електрони, то необхідно враховувати, що під час свого руху через кристал вони зазнають різних взаємодій. Тому електрони можуть бути описані у якості різних квазічастинок – у залежності від характеру взаємодії, що

враховується, або у залежності від прийнятого наближення. Електрони можуть поводитися як вільні електрони, або як полярони (екрановані електрони), або як екситони (зв'язані електрон-дірка локальні порушення), або як куперівські пари і та ін.

До елементарних збуджень можуть бути віднесені також і такі порушення кристалічної решітки, як локалізовані домішкові атоми або вакансії у решітках (вони можуть становити аналогію з елементарними порушеннями). У першому наближенні елементарні збудження вважаються такими, що не взаємодіють. У наступному наближенні повинна бути врахована їх взаємодія. Проте, і в цьому випадку залишається застосовним уявлення про елементарні збудження: замість сильної взаємодії взаємодія вважається слабкою, і тому може бути врахована методами теорії збурень.

Навіть у тому випадку, коли можливо цілком знехтувати взаємодією елементарних збуджень одного типу, питання про взаємодію між *різними* типами елементарних порушень залишається найважливішою проблемою. Тільки у разі такого підходу цілком виявляється різноманіття явищ у твердому тілі. Вже саме встановлення рівноваги у твердому тілі вимагає взаємодії його частинок, тобто обміну енергією між різними системами елементарних збуджень.

Концепція елементарних збуджень повинна застосовуватися тільки для слабких відхилень від основного стану. Якщо ж число колективних збуджень і квазічастинок стає досить великим і зв'язок між ними стає занадто сильним, то описана теоретична картина ускладнюється великим числом деталей, і концепція квазічастинок перестає бути дієвою.

### Короткий зміст першого тому:

У *першому розділі* підручника подано загальні відомості про структуру і симетрію твердих тіл. У порівнянні з іншими навчальними посібниками новим є включення до цього розділу особливостей симетрії композиційних матеріалів та симетрії наноматеріалів.

У *другому розділі* розглядаються основні механічні та теплові властивості твердих тіл. Серед механічних властивостей особливо виділяються пружні характеристики – як статичні, так і динамічні: пружні об'ємні та поверхневі хвилі, що використовуються акустoeлектронікою та

оптоелектронікою. Серед теплових властивостей твердих тіл розглядаються теплоємність, теплопровідність та термічне розширення.

**Третій розділ** присвячений концепції квазічастинок. Коротко розглянуто основи класичної і квантової статистики (поняття ферміонів і бозонів), а також основні властивості фотонів, фононів, магнонів і електронів (як в атомах, так і в кристалах). Подано основну ідеологію зонної теорії.

**Четвертий розділ** присвячений основним властивостям металів. На основі сучасних уявлень розглядаються основні фізичні властивості різних твердих провідників, переважно металів і їхніх сплавів – найважливіших провідникових матеріалів, застосовуваних в електроніці, електротехніці і приладобудуванні. Досліджуються механізми електропровідності, теплопровідності, термоелектрорушійної сили і термічного розширення провідників. Багато уваги приділяється особливим явищам – «важким ферміонам» у металах, кріопровідності, надпровідності, тощо. Розглянуті класична та зонна теорія електронів у металах, квантовий розподіл в електронному газі, вплив магнітного поля та поверхня Фермі. Багато уваги приділяється механізмам переносу електричного заряду і теплоти у металах, досліджені також рухливість носіїв зарядів, ефект Холла, магнітоопір, час і довжина вільного пробігу електронів у металах і ін. Розглянуті особливості магнітних властивостей металів, отриманих за нанотехнологіями.

**П'ятий розділ** присвячений одній із складних проблем фізики твердого тіла – магнетизму. В традиційному стилі розглядаються неупорядковані і слабо-впорядковані магнетики і, у зв'язку з цим, коротко викладені фізичні основи «слабкого магнетизму» – діамагнетизму і парамагнетизму. Включені також сучасні дані про особливий діамагнетизм у фулеренах і напівметалах, а також про особливості парамагнетизму в сполуках рідкоземельних елементів. Розглянуті фізичні основи найважливіших для технічних застосувань «сильних магнетиків» – магнітно-впорядковані структури феромагнетиків та феримагнетиків. Крім традиційного викладу фізики магнетизму обговорюються досягнення у цій галузі: магнітострикція і термострикція, гігантський магнітокалоричний ефект і та ін. Значна увага приділяється сучасним науково-технічним досягненням в галузі магнітних ефектів і матеріалів, що поки не знаходило

відображення у навчальній літературі. Це стосується й нових ефектів у магнітних напівпровідниках і в магнітооптиці, але в основному – властивостей наноструктурних магнітних матеріалів (магнітні стекла, суперпарамагнетизм, гігантські ефекти, супервеликі коерцитивні поля тощо).

Короткий зміст другого тому:

У *шостому розділі* подано основи сучасної фізики кристалічних діелектриків. Розглядаються визначальні особливості діелектриків, описуються механізми електричної поляризації та взаємодія кристалів із електромагнітними хвилями. Вивчаються механізми переносу електричного заряду в діелектриках, особливості діелектричних втрат та механізми електричного пробою.

У *сьомому розділі* детальніше розглядаються так звані активні діелектрики – п'єзоелектрики, піроелектрики, електрети та сегнетоелектрики – саме тому, що вони знаходять широко застосовуються у сучасній електроніці і мають великі перспективи для застосування у майбутній техніці.

*Розділ восьмий*, де розглядаються основні властивості та особливості напівпровідників, можна вважати центральним розділом для фахівців з електроніки. Наведена елементарна зонна теорія напівпровідників, пояснено кінетичні процеси і оптичні явища у напівпровідниках. Описана поведінка напівпровідників у магнітних полях.

*Дев'ятий розділ* присвячений фазовим переходам. На основі теорії Ландау розглядаються фазові переходи першого та другого роду у кристалах і рідких кристалах. Пояснюється фізичне значення введеного Ландау *параметра порядку* для магнітних, сегнетоелектричних, сегнетоеластичних, рідкокристалічних, надпровідних та інших фазових переходів. Детальніше розглянуто фазові переходи типу метал-діелектрик, метал-надпровідник, параелектрик-сегнетоелектрик і інші переходи, де критично змінюються саме електрофізичні параметри – електропровідність, діелектрична або магнітна проникність, оптичні та інші властивості речовини, зовнішнє керування якими широко використовується у сучасних електронних приладах.

# 1. Структура і симетрія твердих тіл

## *Зміст*

- 1.1. Природа зв'язків атомів у твердих тілах
- 1.2. Дефекти структури кристалічної решітки
- 1.3. Симетрія кристалів: елементи і операції симетрії
- 1.4. Класифікація кристалів за симетрією структури
- 1.5. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами
- 1.6. Основні кристалічні структури
- 1.7. Структура і симетрія квазікристалів і наноматеріалів
- 1.8. Симетрія композитів

## 1.1. Природа зв'язків атомів у твердих тілах

Створення з атомів кристалічних, аморфних та інших речовин супроводжується зменшенням енергії, причому мінімальній енергії відповідає таке розташування атомів один щодо одного, за якого відбувається істотний перерозподіл у розміщенні електронів (точніше: перерозподіл густини ймовірності знаходження електронів у міжатомному просторі). Згідно електронній теорії валентності, міжатомний зв'язок виникає за рахунок зміни валентних електронних орбіталей, у результаті чого зазвичай виникає стійка електронна конфігурація благородного газу (октет) за рахунок утворення іонів, або виникає утворення спільних для атомів електронних пар.

Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів здійснюються завдяки *електричній* взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні сили *притягання*, а на малій відстані – різко зростає квантове *відштовхування* між частинками. Баланс між далекодіючим притяганням та короткодіючим відштовхуванням зумовлює основні властивості тих чи інших твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їх валентних електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називається *хімічним зв'язком*.

Інакше кажучи, хімічний зв'язок – це явище взаємодії атомів, що обумовлене перекриванням електронних хмар частинок, яке *супроводжується зменшенням повної енергії системи*. Хімічний зв'язок характеризується енергією і довжиною. Мірою міцності зв'язку служить енергія, що витрачається на руйнування зв'язку, або виграш в енергії під час утворенні сполуки з окремих атомів. Енергія хімічного зв'язку дорівнює роботі, яку необхідно затратити, щоб розділити частинки, які зв'язуються, і видалити їх одну від одної на нескінченну відстань.

В основі класифікації твердих тіл на метали, діелектрики та напівпровідники лежить *просторовий розподіл валентних електронів*. Ілюстрацією може служити рис. 1.1, де наведені зображення хвильових функцій електронних рівнів у атомарному натрії й атомарному неоні: таким чином порівнюється створення з атомів простішого діелектрика (кристала неону) і типового металу (натрію). Хвильові функції зображені лише для двох атомів неону і двох атомів натрію; відстань між атомами дорівнює реальній відстані між найближчими сусідами у твердому тілі (3,1 Å у неоні, 3,7 Å у натрії).

У неоні наявне дуже слабе перекриття  $2s$ - і  $2p$ -орбіталей, і тому неон у твердому стані повинний бути молекулярним кристалом і діелектриком. У натрії  $2s$ - і  $2p$ -орбіталі перекриваються значно менше, ніж у неоні, але перекриття  $3s$ -хвильових функцій виявляється надзвичайно сильним. Це збільшує імовірність істотного перекриття енергетичних зон електронів і означає, що енергетичні зони для електронів повинні бути широкими. У результаті у твердому натрії виникають металеві властивості, тому що перекриття енергетичних зон сприяє колективізації валентних електронів у кристалі.

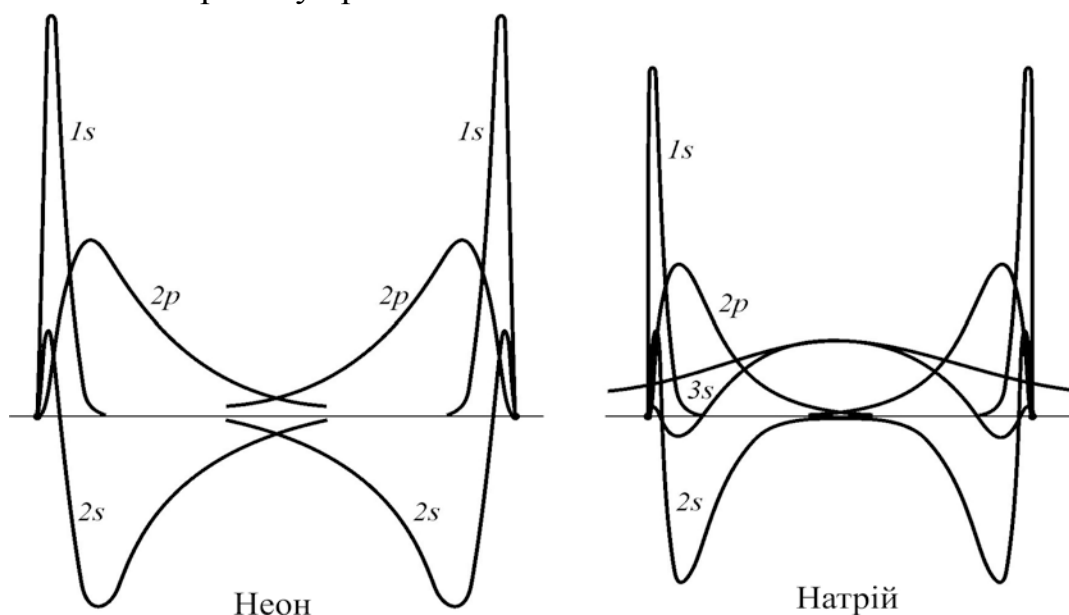


Рис. 1.1. Розраховані радіальні хвильові функції для неону [ $1s^2 2s^2 2p^6$ ] і для натрію [ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ] (за Ашкрофтом і Мермінім)

Розподіл кристалів на класи припускає, що тверде тіло складається з:

- *іонних залишків*, тобто самих ядер і тих електронів, які настільки сильно зв'язані з ними, що інші іони і валентні електрони твердого тіла не можуть істотно змінити їх конфігурацію у порівнянні з атомною;

- *валентних електронів*, тобто електронів, розподіл яких у твердому тілі може істотно відрізнитися від конфігурації, що існує в ізольованому атомі.

Такий розподіл на електрони іонного залишку і валентні електрони носить умовний характер. Наприклад, у металах в якості валентних зазвичай досить розглядати лише електрони зовнішньої орбіти, відносячи всі інші електрони до «твердого» іонного залишку.

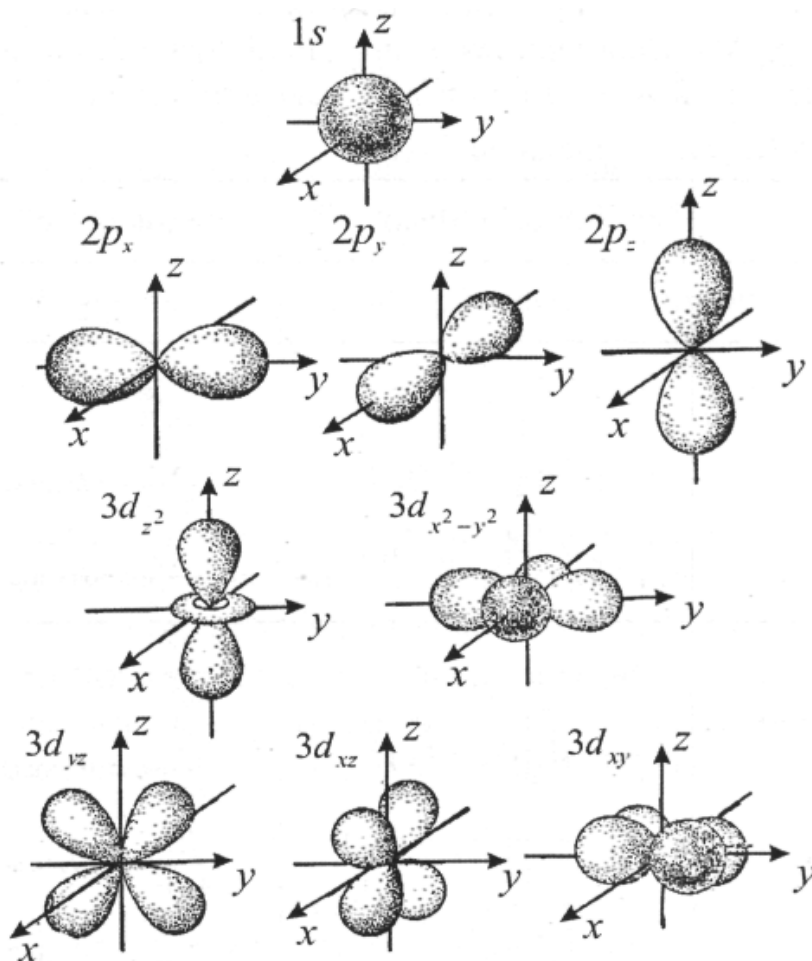


Рис. 1.2. Форми  $s$ -,  $p$ - та  $d$ - орбіталей – кутова залежність квадрата хвильових функцій

Просторовий розподіл електронних орбіталей тих чи інших атомів значно впливає на силу та спрямованість зв'язків у твердому тілі, утвореному з цих атомів. На рис. 1.2 схематично показано, як виглядають електронні орбіталі для основних  $s$ -,  $p$ - та  $d$ - станів електронів у атомах. Лише  $s$ -орбіталі мають суто сферичну симетрію. Однак вже  $p$ -орбіталі мають певну спрямованість, що особливо характерно для  $d$ -орбіталей, що й вважається однією з причин особливих властивостей перехідних металів. В них електрони зовнішніх  $d$ -оболонки можна розглядати як валентні електрони, а не як електрони іонного остову. В рідкоземельних металах та



їх сполуках  $f$ -електрони (їх орбіталі надто складні і на рис. 1.2 не показані) можуть вигравати *подвійну роль* – як «вільних» електронів, та і електронів «атомного остову».

Таким чином, в утворенні хімічних зв'язків основну участь беруть електрони валентних оболонок, тобто вклад валентних електронів в енергію утворення тіла з атомів є набагато більшим, ніж внесок електронів із внутрішніх оболонок.

**Молекулярні і металеві зв'язки** являють собою протилежність.

У *молекулярних* кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул, рис. 1.3. Найбільш характерними прикладами молекулярних кристалів служать тверді інертні гази – неон, аргон, криптон і ксенон. В атомарному стані вони мають цілком заповнені електронні оболонки, причому ця стійка електронна конфігурація перетерплює лише незначні зміни при формуванні твердого тіла.

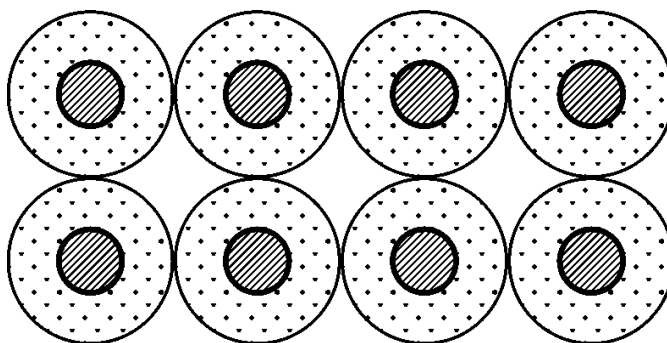


Рис. 1.3. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в молекулярному кристалі (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, що оточені ділянками, де густина електронної хмари досягає істотних значень)

З погляду електронної зонної теорії кристали інертних газів є прикладом твердого тіла із гранично сильним зв'язком електронів у середині атомів: щільність розташування електронів між атомами дуже низька, тому що всі електрони залишаються локалізованими поблизу своїх атомів.

**Металевий зв'язок.** Для атомів металу зовнішня електронна орбіта заповнена невеликою кількістю електронів і вони мають малу енергію іонізації (легко залишають свій атом). Коли такі атоми зближуються, тобто коли утворюються кристали металів або їх сплавів, орбіти валентних електронів перекриваються між собою. Внаслідок цього валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються у просторі між атомами і

описуються загальною хвильовою функцією. Вважається, що у металах утворюється електронний газ; дійсно, рентгенографічні дослідження свідчать про наявність *постійної електронної густини* у решітці металу, як то схематично показано на рис. 1.4, *а*.

Валентні електрони в металах узагальнюються кристалом у цілому, і тому такі кристали являють собою решітку з позитивно заряджених іонів, у якій існує електронний газ. Делокалізація електронів є причиною того, що металевий зв'язок, на відміну від ковалентного, є *ненасиченим і неспрямованим*.

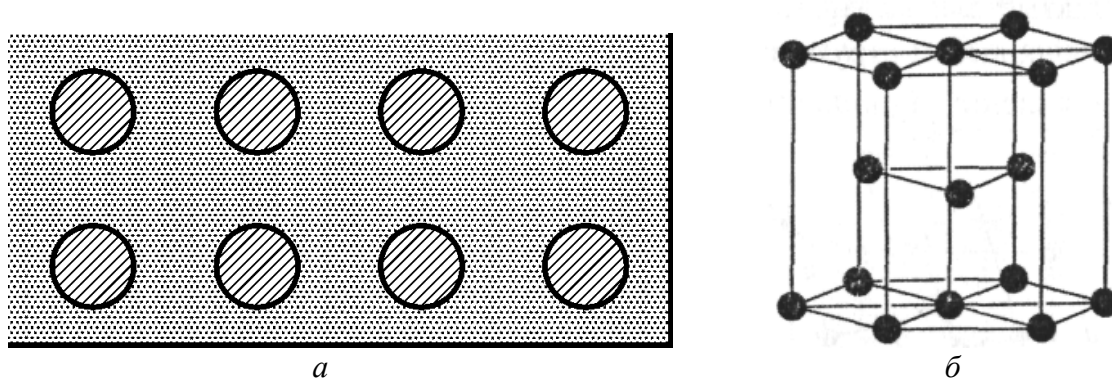


Рис. 1.4. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в металі: *а* – малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, них оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень; *б* – приклад металевої структури, де кожен іон металу оточений 12 сусідніми атомами

Метали характеризуються найвищим серед інших кристалів *координаційним числом* (на рис. 1.4 це число дорівнює 12). Для порівняння слід зауважити, що в іонних кристалах це число найчастіше дорівнює 6 або 8. У той же час у ковалентних кристалах координаційне число зовсім невелике – воно дорівнює 4 для напівпровідників зі структурою алмазу.

На рис. 1.5 схематично зображений розподіл *енергії зв'язку*, характерний як для основних типів діелектриків, так і для напівпровідників. Між частинками (атомами, молекулами або іонами), що утворюють кристал, на великих відстанях діють *сили притягання*: відповідна енергія негативна і на рисунку характеризується кривими 1.

На малих відстанях діють більш потужні *сили відштовхування*, їх енергія позитивна, а на рисунку вона характеризується кривими 2. Сумарна потенціальна енергія взаємодії між атомами для основних типів зв'язків на рис. 1.5 описується кривою 3, що має мінімум, який відповідає стабільній відстані між взаємодіючими частинками.

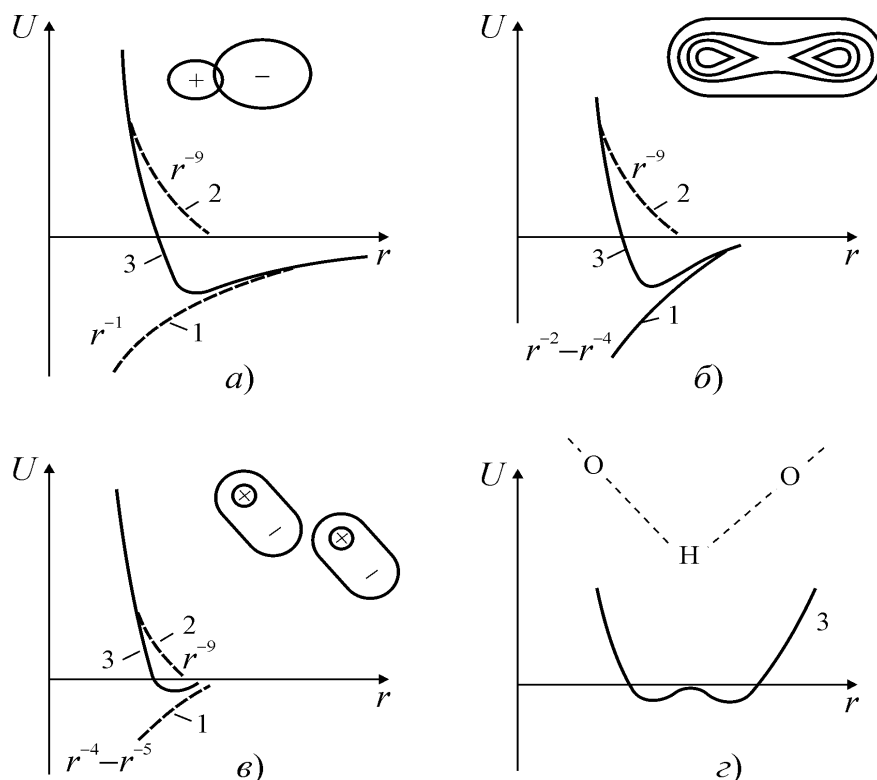


Рис. 1.5. Залежність від відстані між частинками  $r$  енергії притягання (1), енергії відштовхування (2) та сумарної енергії взаємодії (3): *a* – іонний зв'язок; *б* – ковалентний зв'язок атомів; *в* – молекулярний (квадрупольний) зв'язок; *г* – водневий зв'язок (металевий зв'язок не показано)

Сильне відштовхування під час зближення атомів чи іонів приблизно моделюється залежністю енергії від відстані як  $r^{-8} \dots r^{-12}$  і характеризує взаємну непроникність електронних орбіталей: електронні оболонки сусідніх атомів чи іонів дуже слабо проникають одна в одну (біля 5% сумарної електронної густини). Саме це й дає фізичну основу для моделювання атомів та іонів жорсткими сферами певного радіусу, розмір яких практично не змінюється.

Сили притягання, які зв'язують молекули у твердому тілі, також мають електричну природу, і кристали можна класифікувати саме у залежності від природи сил притягання. Як слідує з рис. 1.5, основний тип хімічного зв'язку в кристалах діелектриків та напівпровідників може бути ковалентним, іонним, молекулярним та водневим. Металевий зв'язок можна розглядати як граничний випадок ковалентного зв'язку.

**Іонні і ковалентні зв'язки.** Іонні кристали, такі як хлорид натрію  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , являють собою хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного зв'язку найбільш далекодіючі: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню ( $U \sim r^{-1}$ , рис. 1.5, *a*). Подібно молекулярним кристалам, іонні кристали характеризуються таким

розподілом електронного заряду, який є практично повністю локалізованим поблизу іонів, рис. 1.6. Однак, якщо у молекулярних кристалах *всі* електрони залишаються поблизу своїх «батьківських» атомів (рис. 1.3), то в іонних кристалах валентні електрони настільки сильно віддаляються від *катіонів*, що стають зв'язаними з атомами іншого типу – *аніонами*. Іонний зв'язок, на відміну від металевого, є *насиченим*, але як і у металах він є *неспрямованим*.

Іонний кристал можна було б розглядати як молекулярний кристал, у якому утворюючими його частинками служать не атоми натрію і хлору, але іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . При цьому розподіл заряду в іонах усередині твердого тіла лише незначно відрізняється від того, яким би він був в ізольованих вільних іонах. Оскільки ж, однак, локалізовані об'єкти, що утворюють іонний кристал, являють собою не нейтральні атоми, а *заряджені* іони, то основну роль відіграють діючі між іонами великі *електростатичні сили*, якими й визначаються властивості іонних кристалів, що істотно відрізняються від властивостей молекулярних кристалів. У найпростішій моделі іонного кристала всі іони являють собою «взаємно непроникливі заряджені кульки». Таке наближення є найточнішим для іонів із заповненими електронними оболонками.

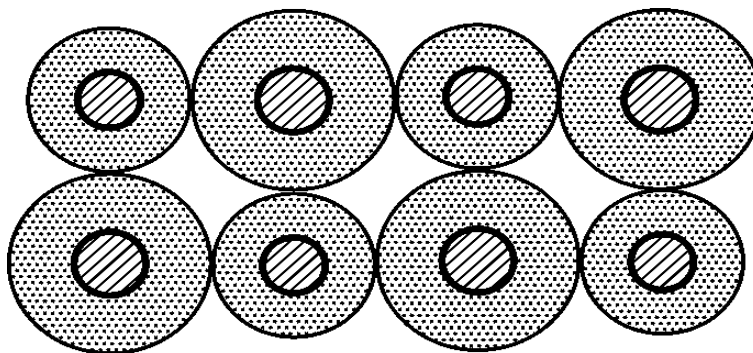


Рис. 1.6. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в іонному кристалі (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, них оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень)

Таким чином, іонний зв'язок виникає між атомами двох видів, одні з яких легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені іони – катіони, а інші атоми легко придбають електрони, утворюючи, відповідно, негативно заряджені іони – аніони. У першому випадку атоми електропозитивні, в другому вони електронегативні. Найбільш електропозитивні – це елементи I і II груп періодичної системи, а найбільш електронегативними є елементи VI та VII групи.

Катіони та аніони набирають, як правило, електронну конфігурацію інертних газів, і тому розподіл зарядів у них має сферичну симетрію (рис. 1.6). Два іони з різнойменними зарядами притягуються між собою завдяки кулонівським силам (далекодіюча енергія притягання повільно змінюється з відстанню:  $U \sim r^{-1}$  (рис. 1.5, а). Енергія відштовхування обернено пропорційна міжатомній відстані у степені  $(-8...-11)$  – у залежності від хімічного складу того чи іншого кристала.

В іонному кристалі іони упаковані щільно, тому що кожен із них оточений якомога більшим числом іонів протилежного заряду. Стабілізація структури в іонному твердому тілі найбільша за високих координаційних чисел (типово: 6 та 8). Слід зауважити, що іонні радіуси змінюються із зміною координаційного числа. Значення іонних радіусів можуть бути різними для кожного координаційного числа і тому їх називають *кристалічними радіусами*.

**Ковалентні кристали**, залежність енергії зв'язку яких від міжатомної відстані показана на рис. 1.5, б, мають, у принципі, таку ж природу зв'язку, як і метали – валентні електрони стають *спільними для атомів*. Сили притягання у разі ковалентного зв'язку не такі далекодіючі, як у разі іонного зв'язку: енергія притягання атомів змінюється з відстанню як  $r^{-2}...r^{-4}$ , рис. 1.5, б.

Зазвичай ковалентний зв'язок (що інакше зветься – *атомним* або *гомеополярним* зв'язком) утворюється перекриттям (усупільненням) пари валентних електронів. Забезпечують цей зв'язок електронні хмари, що називаються *загальною* електронною парою. Під час утворення ковалентного хімічного зв'язку важливу роль у зменшенні повної енергії грає обмінна взаємодія. Простий приклад ковалентного хімічного зв'язку, що добре досліджений квантовою механікою, це молекула водню  $H_2$ , у якій обидва електрони узагальнюються і належать одночасно обом атомам.

Характерні властивості ковалентного зв'язку – спрямованість, насичуваність і полярність – визначають хімічні та фізичні властивості іонних сполук. *Спрямованість* зв'язку обумовлена побудовою і геометричною формою електронних орбіталей. Кути між двома зв'язками називають валентними. *Насичуваність* зв'язку – це здатність атомів утворювати обмежене число ковалентних зв'язків. Кількість зв'язків, утворених атомом, обмежена числом його зовнішніх атомних орбіталей. *Полярність* зв'язку зумовлена нерівномірним розподілом електронної густини внаслідок відмінностей в електронегативності атомів. Саме за

цією ознакою ковалентні зв'язки поділяються на неполярні і полярні. Таким чином, полярність зв'язку виражається у несиметричному спонтанному зсуві електронів зв'язку.

За механізмом створення можна розрізняти:

- *Неполярний (простий) ковалентний зв'язок*, для утворення якого кожен з атомів надає по одному з неспарених електронів, але формальні заряди атомів залишаються незмінними, тому що атоми, які утворюють зв'язок, у рівній мірі володіють усупільненою електронною парою.

- *Полярний ковалентний зв'язок* означає, що атоми різні і ступінь володіння усупільненою парою електронів залежить від електронегативності атомів. Атом з більшою електронегативністю сильніше притягує до себе пару електронів зв'язку, так що його справжній заряд стає більш негативним. Атом з меншою електронегативністю набуває, відповідно, такий же за величиною але позитивний заряд.

- *Донорно-акцепторний зв'язок*, для утворення якого обидва електрони надає один із атомів – донор, а другий з атомів, що бере участь в утворенні зв'язку, називається акцептором. У створеній парі формальний заряд донора збільшується на одиницю, а формальний заряд акцептора зменшується на одиницю; власна електронна пара одного атома (донора) переходить у спільне користування донора та акцептора, який надає вільну орбіталь. В якості донорів електронних пар зазвичай виступають атоми з великою кількістю електронів, але мають мало неспарених електронів.

- *$\sigma$ -зв'язок і  $\pi$ -зв'язок* – наближений опис видів ковалентних зв'язків у молекулах різних сполук. За цих умов  $\sigma$ -зв'язок характеризується тим, що щільність електронної хмари максимальна вздовж осі, що з'єднує ядра атомів. Утворення  $\pi$ -зв'язку здійснюється за рахунок так званого бічного перекриття електронних хмар, а густина електронної хмари максимальна як «над», так і «під» площиною  $\sigma$ -зв'язку.

На відміну від металевого зв'язку, виникнення ковалентного зв'язку супроводжується таким перерозподілом електронної густини, що її максимум локалізується між взаємодіючими атомами, рис. 1.7. У ковалентному зв'язку, як і в металах, відбувається *колективізація* зовнішніх валентних електронів, однак характер локалізації електронів інший, ніж у металів.

У ковалентних кристалах (як буде показано далі) відсутні частково заповнені електронні енергетичні зони. Однак ковалентні кристали не мають однорідного розподілу електронної щільності в областях між

атомами, як це характерно для простих металів, у яких одноелектронні хвильові функції являють собою майже точно плоскі хвилі. В ковалентних кристалах в областях між іонами розподіл електронів локалізується уздовж ряду «кращих напрямків», приводячи до того, що називають *спрямованими хімічними зв'язками*.

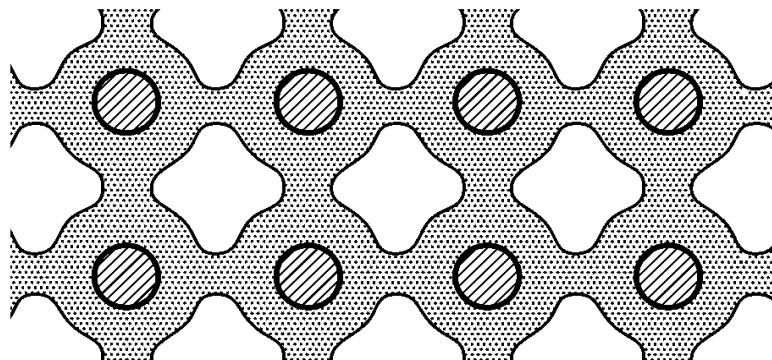


Рис. 1.7. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в ковалентному кристалі алмазу (малі кружки зображують позитивно заряджені ядра, які оточують області, де щільність електронів досягає істотних значень)

Прикладом ковалентного кристала може служити алмаз. У ньому атоми вуглецю розміщені *нещільно* (координаційне число дорівнює усього 4). Тому в алмазі (як і в напівпровідниках такої ж структури – германії і кремнії) густина електронної хмари досить висока у *міжвузільях*, причому електрони зосереджені, головним чином, поблизу ліній, що з'єднують кожен іон вуглецю із чотирма його найближчими сусідами. Хоча алмаз і діелектрик, подібне поводження густини заряду в областях між атомами являє собою характерну рису, що відрізняє ковалентні кристали від інших типів діелектриків. Ковалентний зв'язок, на відміну від металевого, є *спрямованим*; саме цей зв'язок є типовим для напівпровідників.

Ковалентний зв'язок тим сильніший, чим більше перекриття електронних хмар взаємодіючих атомів. Якщо цей зв'язок утворюється між однаковими атомами, то це *гомеополярний* ковалентний зв'язок, а коли атоми різні – *гетерополярний*. Коли між взаємодіючими атомами узагальнена тільки *одна* електронна пара, то зв'язок *одинарний*, коли дві електронні пари – *подвійний*, а коли узагальнюються три електронні пари – *потрійний*. Відстань між зв'язаними ядрами називається довжиною ковалентного зв'язку. Ця довжина зменшується із зростанням порядку або кратності зв'язку. Так, довжини зв'язку «вуглець – вуглець», залежно від його кратності, такі: зв'язок C–C дорівнює  $1,54 \cdot 10^{-1}$  нм, зв'язок C=C

дорівнює  $1,34 \cdot 10^{-1}$  нм, а зв'язок  $C \equiv C$  – усього  $1,20 \cdot 10^{-1}$  нм. Із збільшенням кратності зв'язку зростає його енергія.

Спрямованість ковалентного зв'язку характеризується особливістю розподілу електронної густини атомів. Так, у кристалах кремнію і германію, що мають структуру алмазу, кожен атом міститься у *центрі тетраедра*, утвореного чотирма атомами – найближчими його сусідами, рис. 1.8, *а*. У цьому разі утворюються *тетраедричні* зв'язки, за яких кожен атом може мати лише чотири найближчі сусідні атоми.

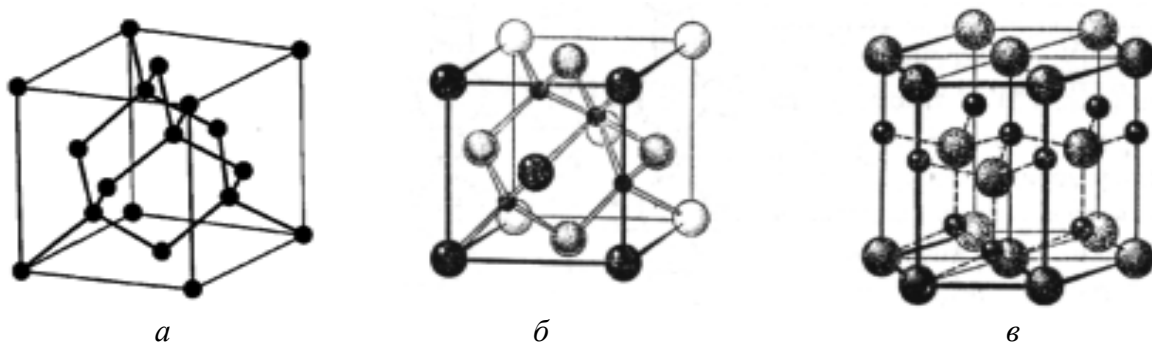


Рис. 1.8. Кристалічні структури алмазу (*а*) сфалериту (*б*) та вюрцити (*в*)

Найчастіше ковалентний зв'язок формується двома валентними (гібридизованими) електронами – по одному від кожного взаємодіючого атома. У разі такого зв'язку електрони частково локалізуються у просторі між двома атомами, з'єднаними цим зв'язком. Спіни цих електронів *антипаралельні*.

Показана на рис. 1.8, *а* схема дає лише дуже приблизне уявлення про реальне розташування іонів у кристалах напівпровідників. В дійсності взаємне положення іонів у таких кристалах може бути досить складним, як це показано на рис. 1.8 *б* та *в*. Структура мінералу *сфалериту* (сульфіду цинку,  $ZnS$ ) характерна для напівпровідників групи  $A^{III}B^V$ , представником яких є арсенід галію. Структура *вюрцити* (селенід кальцію,  $CaSe$ ) характерна для напівпровідників групи  $A^{II}B^{VI}$ . Спрощені схеми електронного розподілу у сфалериті і вюрциті показані на рис. 1.9, *б*, *в*.

**Змішаний іонно-ковалентний зв'язок.** Моделі «чисто іонного» і «чисто ковалентного» кристала ідеалізовані. У реальних кристалах (особливо це стосується напівпровідників) між розподілом хімічних зв'язків на іонні і ковалентні можуть зустрітися *проміжні випадки*, рис. 1.9.

У разі чисто ковалентного кристалу германію (рис. 1.9, *а*) чотири електрони однаково розподілені навколо іонних залишків  $Ge^{4+}$ . Електронна



густина в області між вузлами особливо велика уздовж визначених напрямків.

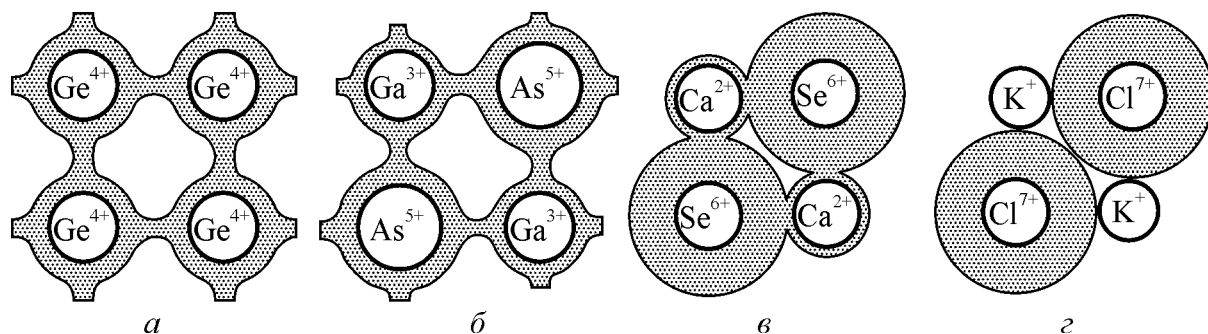


Рис. 1.9. Спрощена схема безперервного переходу від чисто ковалентних до чисто іонних кристалів: *а* – чисто ковалентний кристал (германій); *б* – частково ковалентний кристал (арсенід галію); *в* – більш іонний ніж ковалентний кристал (селенід кальцію); *г* – чисто іонний кристал – хлорид калію (за Ашкрофтом і Мерміним)

Арсенід галію – це представник *частково* ковалентного (і частково іонного) кристалу. З рис. 1.9, *б* видно, що густина електронної хмари у міжвузільях трохи зменшилася, і з'явилася слабка тенденція до того, щоб електронна хмара навколо кожного з іонних залишків  $\text{As}^{5+}$  була небагато більшою, а електронна хмара навколо кожного з іонних залишків  $\text{Ga}^{3+}$  небагато меншою, ніж це необхідно для компенсації позитивного заряду.

Цікавим є випадок селеніду кальцію, що можна вважати більш іонним, ніж ковалентним, рис. 1.9, *в*. Іон  $\text{Ca}^{2+}$  майже цілком звільнився від валентних електронів, а в електронній хмарі навколо іонного залишку  $\text{Se}^{6+}$  утримується майже вісім електронів, що необхідні для іона  $\text{Se}^{2-}$ . Тому зручніше уявити собі, що існує іон  $\text{Se}^{2-}$ , якому бракує малої частки електрона. Кристал є *слабко ковалентним*, оскільки іон  $\text{Ca}^{2+}$  лише злегка екранований електронами, що знаходяться безпосередньо поблизу його, а електронів в іонному залишку  $\text{Se}^{6+}$  недостатньо, щоб цілком заповнити усі вісім зовнішніх оболонок і утворити іон  $\text{Se}^{2-}$ . Ковалентний характер виявляється також у наявності в розподілі заряду слабких «перемичок» уздовж ліній між найближчими сусідами.

Останній фрагмент – рис. 1.9, *г* – характерний для «чисто» іонного кристалу хлориду калію. Іони  $\text{K}^{+}$  цілком вільні від надлишкових електронів, а вісім електронів групуються навколо іонних залишків  $\text{Cl}^{7+}$ , утворюючи іони  $\text{Cl}^{-}$ .

Виникнення зв'язків проміжного типу відбувається завдяки деформації або поляризації іонів. Це пояснюється, наприклад, притяганням орбітальних електронів аніона полем катіона під час зближення іонів

(менш вираженим є ефект поляризації катіона). Якщо відбувається значна поляризація, то між ядрами виникає підвищена електронна густина, тобто ковалентний зв'язок з більшим ступенем розділення зарядів стає *полярним зв'язком*.

Необхідно відзначити, що змішаний іонно-ковалентний зв'язок стає основною причиною появи *піроелектричних* та *п'єзоелектричних властивостей* деяких діелектричних і напівпровідникових кристалів.

Енергії іонного, ковалентного і металічного хімічного зв'язку близькі за їх значенням. Справа у тому, що для багатьох кристалів (наприклад, в різних напівпровідникових сполуках) хімічний зв'язок має *проміжний характер між цими трьома зв'язками*. Показово, що в умовах високого тиску всі речовини зі зв'язками, близькими до іонного або ковалентного, можуть *змінювати зв'язок на металевий* і ставати металами (під тиском спостерігається так званий фазових перехід типу «діелектрик–метал»). Справа у тому, що високий тиск призводить до примусового зближення атомів і завдяки цьому до більшого *перекриття* зовнішніх електронних оболонок. Але у деяких речовинах фазове перетворення типу «діелектрик-метал» відбувається також і в умовах нормального тиску – цей перехід стимулюється зміною температури або впливом високого електричного чи магнітного поля.

**Ван-дер-Ваальсовий і водневий зв'язки.** Молекулярний (Ван-дер-Ваальсовий) зв'язок існує завжди, але тільки за відсутністю більш сильних валентних зв'язків він стає основним типом хімічного зв'язку для *молекулярних кристалів*. Сили притягання у разі такого зв'язку є порівняно близькодійочими, енергія молекулярного притягання змінюється з відстанню як  $r^{-4} \dots r^{-6}$ , рис. 1.5, в. Треба зауважити, що між незалежними атомами і молекулами *завжди* діють такі сили притягання, які відмінні від звичайних валентних взаємодій. Однак ці сили слабкі порівняно із звичайними валентними силами, вони адитивні і не насичуються, як валентні зв'язки.

Для *неполярних* молекул сили притягання виникають внаслідок *взаємної деформації* їх електронних оболонок. Флуктуація електронної густини в молекулах індукована власними електричними моментами (на рис. 1.5, в Ван-дер-Ваальсовий зв'язок схематично показаний як диполь–дипольна взаємодія). Оскільки через електронну поляризованість визначається також і оптична дисперсія (зміна із частотою коефіцієнта заломлення), то сили притягання такого типу називають *дисперсійними*.

Для *полярних* молекул в енергію молекулярної взаємодії вносить вклад *орієнтаційна* взаємодія. Трапляється також і взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем іншої молекули – це *індукційна* взаємодія. В загальному випадку основний внесок у Ван-дер-Ваальсовий зв'язок дають дисперсійні сили, але коли молекули володіють великим дипольним моментом, то й вклад орієнтаційного ефекту може бути істотним. Як правило, індукційна взаємодія незначна.

**Водневий зв'язок** реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в *одній* молекулі або взаємодіють з електронегативними атомами P, O, N, Cl, S, що належать *іншій* молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном водню  $H^+$  – протоном. Кристали з водневим зв'язком (рис. 1.5, з) близькі за властивостями до молекулярних кристалів, але є підстави виділяти їх у особливий клас діелектриків і напівпровідників. Цим підкреслюється, що водень є унікальним у наступних відносинах:

- іонний залишок атома водню являє собою «голий» протон розміром порядку  $10^{-13}$  см, що у  $10^5$  разів менше розміру будь-якого іншого іонного залишку;
- водневі не вистачає *всього одного електрона* до стійкої конфігурації гелію, який, будучи унікальним серед стійких конфігурацій, має не вісім, а тільки два електрони у зовнішній оболонці;
- іонізаційний потенціал (енергія, що необхідна для видалення електрону) для атомарного водню дуже високий: 13,59 еВ (у порівнянні з іонізаційним потенціалом 5,4...3,5 еВ для лужних металів).

Завдяки цим властивостям під час утворення кристалічних структур вплив водню може суттєво відрізнятися від впливу інших катіонів. Внаслідок високого потенціалу іонізації атомів водню його електрон важко цілком видалити, тому в разі утворення іонних кристалів він поводить інакше, чим, наприклад, іон лужного металу з малим радіусом (наприклад, літію).

З іншого боку, атом водню не може поводитися так само, як атоми у типово ковалентних кристалах. Дійсно, оскільки в атомі водню до конфігурації зі заповненою оболонкою не вистачає лише одного електрона, він може утворити *лише один ковалентний зв'язок*, поділившись з іншим атомом одним електроном. Нарешті, оскільки розмір протона дорівнює тільки  $10^{-13}$  см, він у дійсності локалізується *на поверхні великих*

негативних іонів, завдяки чому й виникають структури, що не можуть бути утворені ніякими іншими позитивними іонами (рис. 1.3, з).

Енергія водневого зв'язку на порядок менше енергії ковалентного зв'язку, але й на порядок більше енергії Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Хоч водневий зв'язок й не є міцним, проте він відіграє важливу роль у визначенні властивостей кристалів у фізичних процесах, що відбуваються за звичайних температур. Водневий зв'язок має *спрямований характер*. Молекули, що утворюють водневий зв'язок, як правило, мають дипольний момент, що свідчить про полярний характер зв'язку. У деяких кристалах водневий зв'язок спричиняє сприяє виникненню п'єзоелектричних, піроелектричних та сегнетоелектричних властивостей.

Треба також зазначити що Ван-дер-Ваальсовий та водневий зв'язки мають важливе значення для різноманітних структур *рідких кристалів*.

**Вплив хімічних зв'язків на властивості кристалів.** Завдяки особливостям зв'язку атомів діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями.

Зупинимось спочатку на *електричних* властивостях.

Температурний хід *електропровідності*  $\sigma$  діелектриків і металів було показано у Вступі на рис. В7. Ці залежності протилежні: у той час, як у діелектриках величина  $\sigma$  збільшується з підвищенням температури за експонентним законом (оскільки тепловий рух у кристалі генерує нові носії заряду), у металах  $\sigma$  змінюється приблизно як  $T^{-1}$  через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної решітки. Тому під час охолодження до низьких температур електропровідність металів різко зростає, прямує до нескінченності (у надпровідниках реально  $\sigma = \infty$ ). У діелектриках, навпаки, за низьких температур значення  $\sigma$  наближається до нуля, оскільки вільні носії заряду в діелектриках не генеруються, якщо бракує теплового руху і немає радіаційних впливів. Так само, як і у разі діелектриків, поводить з температурою електропровідність напівпровідників.

*Електрична поляризація* – найважливіше явище для діелектриків – у металах практично не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний «електронний газ», що оточує позитивно заряджені іони. Наявність такого електронного газу зумовлює

практично повне екранування електричного поля. Лише за дуже високих частот, що значно перевищують частоту видимого оком світла (близько  $10^{16}$  Гц), електронний газ у металах вже не встигає взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого стає можливою поляризація зміщення глибинних електронних оболонок іонів відносно ядер. Ці процеси поляризації металів, що відбуваються на частотах, більших, ніж оптичні, й визначають діелектричну проникність металів на оптичних частотах.

Порівнюючи *оптичні* властивості діелектриків і металів, слід зазначити, що вільні електрони у металах зумовлюють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, причому більшість діелектриків оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких з них пояснюється наявністю домішок, що поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

*Теплові* властивості діелектриків і металів розрізняються здебільшого значенням теплопровідності. Висока теплопровідність металів пояснюється участю в перенесенні теплоти газу вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплова енергія поширюється, головним чином, завдяки коливанням кристалічної решітки (фононам). За тепловим розширенням і теплоємністю метали і діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже мала порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної решітки).

За своїми *механічними* властивостями кристалічні діелектрики вирізняються більшою крихкістю і твердістю, тоді як метали більш пластичні й пружні. Це також зумовлено впливом вільних електронів на властивості металів, що кристалізуються у прості, щільно упаковані решітки, де переважною силою взаємодії є металевий зв'язок (інші види електричного зв'язку між атомами екрануються вільними електронами). У діелектриках, навпаки, часто утворюються складні багатоатомні структури із різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів.

Істотна розбіжність між *діелектриками і напівпровідниками* виявляється у частотній залежності поглинання електромагнітних хвиль у цих речовинах. Як вже згадувалося, діелектрики прозорі в оптичному

діапазоні хвиль: фундаментальне поглинання в них спостерігається лише в області ультрафіолетових хвиль. Тільки на такій, дуже високій частоті (порядку  $10^{16}$  Гц) енергія кванта світла перевищує ширину забороненої зони будь-якого діелектрика, унаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і поглинання.

У напівпровідниках поглинання електромагнітних хвиль відбувається вже на оптичних частотах (порядку  $10^{15}$  Гц), зате ковалентні напівпровідники, на відміну від діелектриків, прозорі в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні довжин хвиль ( $10^{13} \dots 10^{14}$  Гц).

## 1.2. Дефекти структури кристалічної решітки

У теорії твердого тіла у першому наближенні завжди припускається, що структура кристалів ідеальна, тобто атоми як у елементарних комірках, так і по всьому кристалу розміщені строго періодично, а сам кристал необмежений у просторі. Але на практиці у реальних кристалах ідеальна структура неможлива. Реальні кристали істотно відрізняються від ідеальних, передусім, наявністю в них різних порушень періодичності решітки – *дефектів структури*. Неперіодично змінена відстань атомів (іонів) до найближчих сусідів, відсутність атома (або іона) у вузлі решітки, зміщення атома (або іона) з вузла у міжвузловину, обірвані зв'язки на поверхні просторово обмеженого кристала – все це дефекти структури. Невелика рухливість і великий час життя дефектів структури дають змогу їх класифікувати, виходячи із геометричних ознак порушення періодичності решітки.

Дефекти у кристалах виникають у процесі їх вирощування під впливом теплових, механічних і електричних полів, а також у разі опромінювання кристалів нейтронами, електронами, рентгенівськими променями та ультрафіолетовим випромінюванням (радіаційні дефекти). Розрізняють точкові дефекти (*нульвимірні*); лінійні (*одновимірні*) дефекти; дефекти, що утворюють всередині кристалу поверхні (*двовимірні* дефекти) і об'ємні дефекти (*тривимірні*). В одновимірному дефекті у одному напрямку розмір порушення структури значно більше, ніж відстань між сусідніми однойменними атомами (стала решітки), а у двох інших напрямках – того ж порядку як і стала решітки. У двовимірному дефекті у двох напрямках розміри більше, ніж відстань між найближчими атомами тощо.

Механізми утворення дефектів різноманітні. Як приклад, на рис. 1.10 показано можливі механізми утворення кристала. Вважається, що кристал виростає з поверхні. Атоми, що прибувають ззовні, порівняно слабо зв'язуються з плоскою поверхнею *ідеального* кристала (рис. 1.10, *а*), але вони сильніше зв'язані зі сходинкою, утвореною двома площинами (рис. 1.10, *б*). Найбільш сильно атоми зв'язуються з кристалом у куті, утвореному двома сходинками (рис. 1.10, *в*). Тому саме цей механізм росту і є найбільш імовірним.

Вирощування кристалу ще більш полегшується, якщо в ньому є *гвинтова дислокація* (рис. 1.10, *г*), тому що за додаванням атомів така структура може утворювати нескінченну спіраль навколо дислокації. Вирощування кристалу таким способом відбувається значно швидше, оскільки у цьому разі не потрібне утворення зародка нової площини, як то є у випадку, показаному на рис. 1.10, *а*.

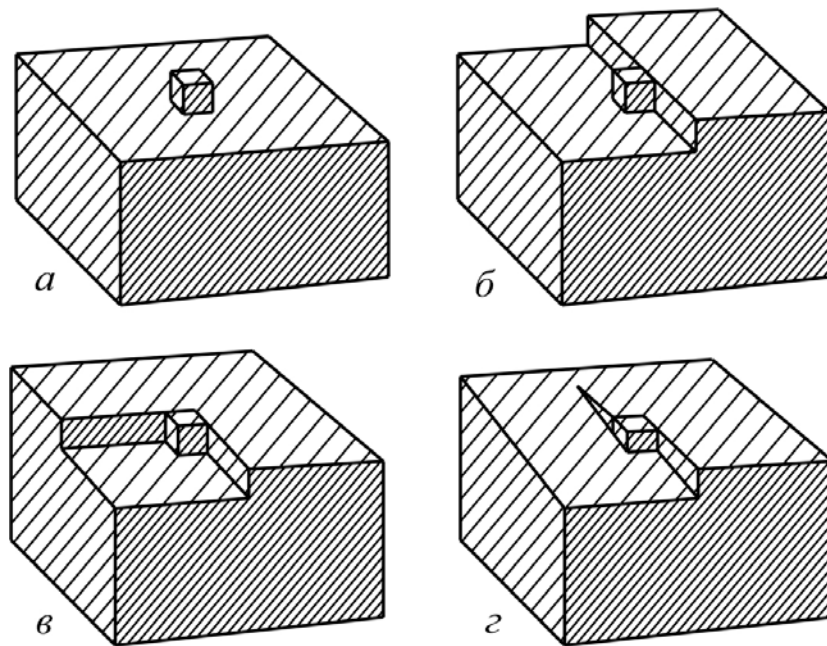


Рис. 1.10. Механізми вирощування кристалів

Утворення дефектів у кристалах виникає по багатьом причинам. Завдяки термічним флуктуаціям частина атомів кристала може покинути свої ідеальні позиції у кристалічній решітці, що створює дефекти структури. Енергія термічної флуктуації може бути достатньою для зміщення атома з його регулярної позиції у решітці. За такого механізму утворення дефектів деяка невелика частина власних атомів кристалу залишає свої вузли (вони стають вакансіями), або «втискаються» проміж іншими регулярними атомами (створюючи міжвузлові атоми) і тим самим локально порушують «ідеальну» структуру кристалу.

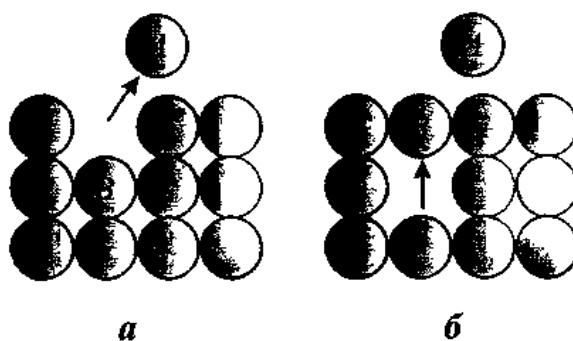


Рис. 1.11. Схема утворення вакансії: *а* – вихід при-поверхневого атома та його адсорбція на поверхні кристала; *б* – перехід іншого атома у кристалографічне положення першого атома (згідно І.М. Болести)

Дефекти структури утворюються внаслідок й інших причин. Наприклад, це може бути вихід атомів на поверхню кристалу, де він розміщується у потенціальному вузлі ґратки, займаючи його. Це самий простий механізм утворення точкового дефекту (вакансії) поблизу поверхні кристала, рис. 1.11. Такий вихід атомів на поверхню може розглядатися як *дифузія вакансії вглиб кристала*. Треба зауважити, що ці вакансії – незайняті вузли кристалічної решітки – не супроводжуються появою міжвузлових атомів. Вакансії у кристалах іноді називають *дефектами Шотткі*. Для більшості кристалів енергія утворення вакансій становить близько 1 еВ.

До дефектів, що виникають за *механізмом Френкеля* відносять міжвузлові атоми або іони в кристалі. За рахунок теплових флуктуацій або силового зовнішнього впливу (наприклад, бомбардування кристалу іонами) сторонній атом (чи іон) може упровадитися в регулярну структуру кристала ззовні і утворити «зайвий», міжвузловий атом.

До речі, саме цей метод упровадження сторонніх атомів у кристалічну решітку використовують у сучасній мікроелектроніці, тому що кристали напівпровідників обов'язково легують домішками, атоми яких мають не тільки інший розмір, але й інший електричний заряд. Після відпалу кристалу сторонні атоми розміщуються на позиціях основних атомів – вони утворюють «*твердий розчин*». Таким чином, неідеальна, дефектна структура спеціально планується технологічними засобами.

Необхідність керування дефектами структури (що особливо важливе для напівпровідників) зумовлена тим, що дефекти суттєво впливають на такі параметри, як електропровідність, діелектричні і магнітні втрати енергії, електричну міцність та й на інші властивості напівпровідників, магнетиків та діелектриків, а також впливають на механічні параметри (міцність) металів. Тому деякі властивості твердих тіл є *структурно-*



*чутливими*. Однак інші властивості (такі як густина, теплоємність, пружні характеристики) незначно залежать від наявності дефектів. Їх називають *структурно-нечутливими* властивостями, тому що вони визначаються, в першу чергу, природою хімічного зв'язку, структурою та хімічним складом кристала.

Дефекти структури можуть бути вкрай різноманітні. Іноді вони асоціюються один з іншим, так що важко буває навіть віднести їх до якось визначеного класу. Все ж таки основні типи структурних дефектів можна поділити за їх *розмірністю*.

**Нульвимірні дефекти** (точкові) характеризуються порушенням структури у вузлах або у міжвузлях кристалічної ґратки. Ці дефекти зумовлені, перш за все, невпорядкованим розміщенням *власних* атомів кристалу, а також строюватись атомами домішок.

Точкові дефекти можуть мати як просту, так і складну структуру, рухатися через кристал, взаємодіяти один з одним або з іншими дефектами. В умовах термодинамічної рівноваги у кристалі із стехіометричним складом точкові дефекти виникають у результаті теплового руху. Із підвищенням температури кристала концентрація точкових дефектів зростає за експонентним законом. Так, наприклад, у кристалі міді в нормальних умовах на кожні  $10^5$  вузлів решітки припадає одна вакансія, так що середня відстань між ними становить лише кілька параметрів решітки.

До нульвимірних дефектів кристала відносять усі дефекти, які зв'язані зі зсувом або заміною поодиноких (або невеликої групи) атомів. Виникають вони під час нагрівання, у процесі росту кристала й у результаті радіаційного опромінення. Точкові дефекти можуть вноситися також у результаті імплантації. Ці дефекти найбільш вивчені, включаючи їх рух, взаємодію, анігіляцію, або випар. До них відносяться:

- *вакансія* – вільний, незайнятий атомом вузол кристалічної ґратки;
- *домішковий атом заміщення* – заміна атома одного типу атомом іншого типу у вузлі кристалічної ґратки;
- *домішковий атом упроводження* – атом домішки, що розташовується в міжвузлі кристалічної ґратки;
- *міжвузловий атом* – атом основного кристалу, що знаходиться у міжвузельній позиції елементарної комірки;
- *пара Френкеля* – вакансія і міжвузловий атом;

- *дефект Шотткі* – вакансія, що виникла за рахунок виходу атома з вузла на поверхню кристала або за яку-небудь границю.

Дефекти, що утворюються за механізмом Шотткі в кристалах хімічних елементів (зокрема в напівпровідниках і металах) являють собою одиночні вакансії (англ. *vacancy*). Наявність дефектів Шотткі зменшує щільність кристала, оскільки атом, що утворив вакансію, дифундує на його поверхню (рис. 1.11). В іонних кристалах дефекти Шотткі – це пари із катіонної й аніонної вакансій. Такі дефекти часто зустрічаються в лужно-галоїдних кристалах.

Дефекти, що утворюються за механізмом Френкеля – це вакансія та атом у міжвузлі (англ. *interstitial*). Вони типові, наприклад, у кристалах типу галоїдів срібла. Вакансія і міжвузловий атом можуть переміщатися усередині кристалічної ґратки за рахунок теплової енергії. Дефекти Френкеля легко утворюються також у кристалах зі структурою алмаза (кремній, германій). Ці дефекти не впливають на густину кристала.

У загальному випадку в кристалі можуть бути як дефекти Френкеля, так і дефекти Шотткі, причому переважають ті, для утворення яких потрібна менша енергія.

Як вже відзначалося, найпростішими нульмірними дефектами в кристалах є вакансії та міжвузлові атоми, рис. 1.12. Зміщення атомів або іонів при точкових дефектах зумовлюють виникнення деформації і пружних полів навколо дефектів.

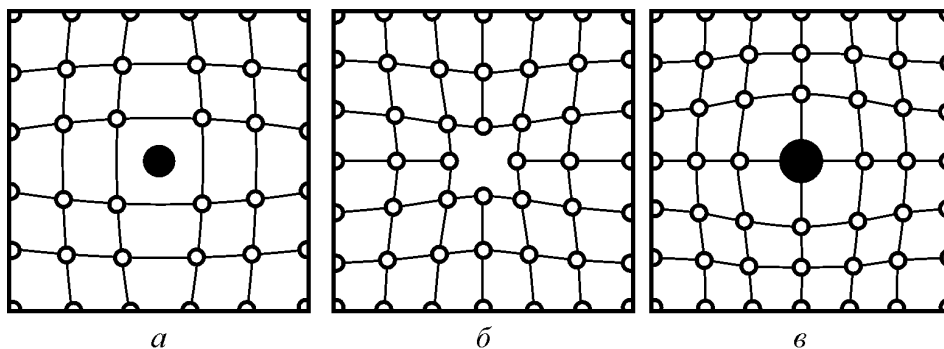


Рис. 1.12. Зображення міжвузлового атома (а), вакансії (б) та домішкового атома (в)

Згідно наведеної класифікації, крім *власних* точкових дефектів бувають і *домішкові* дефекти – якщо атоми чи іони відрізняються від атомів основного кристалу. Такими дефектами, наприклад, являються донорні та акцепторні домішки у напівпровідниках (так саме як і домішки, необхідні для утворення центрів рекомбінації носіїв заряду, центрів

розсіяння, тощо). Навкруги таких дефектів виникає напруженість та спотворення структури решітки, рис. 1.13.

Домішки *заміщення* замінюють частинки основної речовини у вузлах решітки, а домішки *проникнення* займають міжвузловину (це полегшується, коли об'єм простору між атомами значний). Домішки впливають, насамперед, на електронні властивості твердих тіл і можуть істотно змінювати фізичні властивості кристалів.

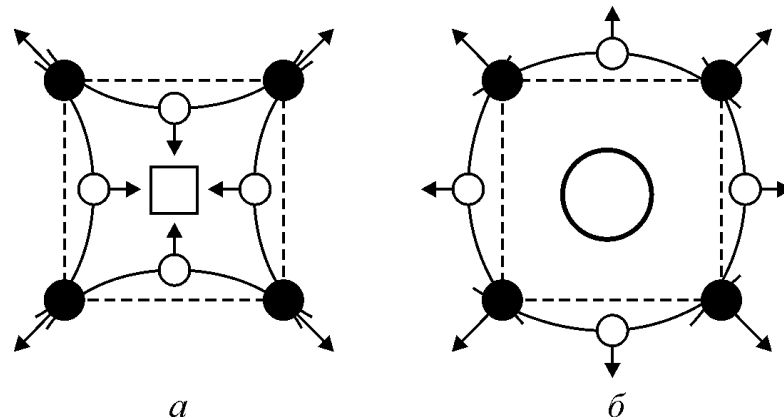


Рис. 1.13. Характер зміщення атомів в околі вакансії (а) та міжвузлового атома (б). Стрілки показують напрям зміщення атомів першої координаційної сфери; пунктирні прямі – атомні площини в бездефектному кристалі

Контрольовані чи неконтрольовані домішки завжди є в кристалі. Проблема синтезу кристалів із заданими властивостями залежить передусім від чистоти вихідного матеріалу і від умов росту кристала. Вважається, що кристал чистий, коли на один атом домішки припадають до  $10^6$  атомів основної речовини. Натепер за допомогою спеціальних технологічних методів це співвідношення можна зменшити до  $1:10^{10}$ .

**Міграція точкових дефектів.** Атоми коливаються і безперервно обмінюються енергією. Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. У якийсь момент атом може отримати від сусідів такий надлишок енергії, що він займе сусіднє положення в решітці. Так здійснюється *міграція* (переміщення) точкових дефектів в об'ємі кристалів. Зміна енергії атома під час переміщення його у вакантний вузол відбувається за рахунок теплових флуктуацій. Наприклад, якщо один з атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то й вакансія відповідно переміститься на його місце. Послідовні елементарні акти переміщення певної вакансії здійснюються весь час. Для переходу з одного положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, у сусідній вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом

повинен пройти через стан із підвищеною потенціальною енергією – подолати енергетичний бар'єр. Для цього й необхідно атому отримати від сусідів надлишок енергії, який він втрачає, «протискуючись» у нове положення. Висота енергетичного бар'єру називається енергією активації міграції вакансії.

**Електронеутральність.** Якщо кристал іонний, то вакансія в кристалі призводить не тільки до спотворення решітки, але й до появи на місці вакансії ефективного заряду протилежного знаку – до знаку заряду іону, який відсутній. При цьому в утворенні дефектів у кристалах діє принцип електронеутральності. Справа в тому, що сили електричної взаємодії частинок дуже великі, і тому сума зарядів усіх дефектів, які утворюються в кристалі, має дорівнювати нулеві:

$$\sum n_i q_i = 0,$$

де  $n_i$  концентрація, а  $q_i$  заряд дефектів, які утворюються. Тому, наприклад, зміщення іона з вузла кристалічної решітки у міжвузловину супроводжується виникненням не тільки зарядженого іона у міжвузловині, але й зарядженої вакансії у кристалічній решітці. *Локальну електронеутральність* іонних кристалів забезпечують як дефекти Шотткі, так і дефекти Френкеля.

**Компенсація заряду в атомних кристалах** напівпровідників під час їх легуванні виникає за рахунок електронів. Введення домішкових атомів у напівпровідники спричиняє виникнення в них як донорних, так і акцепторних центрів. Донорні центри утворюють атоми, валентність яких є більшою порівняно з атомами основи кристала. Такі центри постачають додаткові електрони в зону провідності кристала. Акцепторні домішки мають меншу валентність від атомів основи і тому вони спричиняють виникнення дірок у валентній зоні.

**Донорні центри** у кристалах германію чи кремнію утворюють, наприклад, домішки атомів фосфору. В кристалічній решітці атом кремнію колективізує чотири валентні електрони, а тому всі іони кремнію мають однаковий заряд  $\text{Si}^{+4}$ . У разі заміщення в кристалі кремнію деякої кількості атомів кремнію на атоми фосфору  $\text{P}^{+5}$  (донорна домішка) виникає «зайвий» електрон  $-e$ , що компенсує заряд решітки і забезпечує загальну електронеутральність кристалу. Донор заряджений позитивно  $(+e)$ , а породжуваний ним електрон – негативно  $(-e)$ .

У напівпровідникових сполуках типу  $A^{III}B^V$  донорні центри утворюють елементи VI групи (наприклад, Te у GaAs).

**Акцепторні центри** забезпечуються у кремнії (чи германії) домішками, валентність яких є на одиницю меншою від валентності атомів основи кристала. Наприклад, такою домішкою служить бор ( $B^{+3}$ ). В такому разі фіксованим у решітці (нерухомим) є від'ємний заряд ( $-e$ ), який розміщений приблизно у тому ж місці, де локалізується атом домішки. Нестача одного електрона розглядається як неповний валентний зв'язок – **дірка** ( $+e$ ) у системі валентних зв'язків. У цьому разі електронейтральність кристала забезпечується мобільним позитивним зарядом – діркою, яка зв'язана з негативним зарядом, що дає домішка.

У напівпровідникових сполуках типу  $A^{III}B^V$  акцепторні центри утворюють елементи II групи (наприклад, Zn у GaAs).

**Компенсація заряду в іонних кристалах** може забезпечуватись різноманітними і часто складними механізмами. Наприклад, асоціації нульвимірних дефектів являють собою досить стабільні конфігурації з декількох точкових вакансій. Деякі важливі асоціації показані на рис. 1.14. Ці асоціації зумовлені дією принципу електронейтральності в іонних кристалах. Ефективний позитивний заряд аніонної вакансії (у кристалі NaCl – це вакансія хлору, оточеного в об'ємі 6 атомами натрію) може бути скомпенсований зарядом електрона, який локалізується біля вакансії хлору, рис. 1.14, *a*.

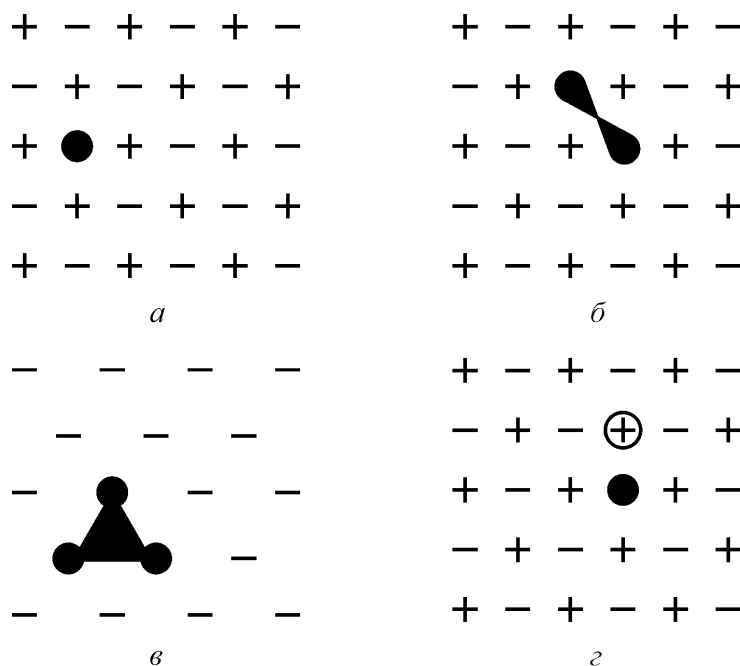


Рис. 1.14. Схематичне зображення електронних центрів забарвлення:  
*a* – F-центр, *б* – M-центр, *в* – R-центр, *г* –  $F_A$ -центр.

Електрон, локалізований в околі аніонної вакансії, утворює так званий *F-центр*, енергетично схожий на атом водню (де електрон рухається у сферично симетричному полі позитивного заряду протона). Однак, якщо вільний атом водню характеризується значною енергією переходів електрона з рівня на рівень, то у *F*-центрах енергія та симетрія поля є нижчою (кубічна у кристалах NaCl і подібних). Якщо ж врахувати і те, що взаємодія зарядів у *F*-центрах послаблена діелектричною проникністю середовища, то енергія відповідних електронних переходів у *F*-центрах є меншою від ширини забороненої зони кристала, що й зумовлює забарвлення галоїдних кристалів під дією рентгенівських променів. Зокрема кристал NaCl з аніонними вакансіями набуває жовтого-коричневого кольору, а кристал KCl стає блакитним чи синім.

На рис. 1.14, б показана також схема *M*-центру, коли дві сусідні вакансії аніонів захоплюють два електрони. У разі так званого *R*-центру вже три вакансії захоплюють три електрони, рис. 1.14, в. Якщо один із катіонів, що оточують вакансію, заміщений домішковим двоховалентним іоном, наприклад  $\text{Ca}^{2+}$ , то виникає так званий *F<sub>A</sub>*-центр. Домішковий атом знижує симетрію поля в околі аніонної вакансії, наслідком чого є відмінність енергетичних характеристик *F* - та *F<sub>A</sub>*- центрів.

Зв'язані системи «електрон + аніонна вакансія» названі «електронними центрами забарвлення». На відміну від електронів, які локалізуються у полі аніонної вакансії, дірки не можуть зв'язуватися з катіонними вакансіями. Дірки створюють зв'язані системи типу «дірка + два аніони». Приклад такої системи – зв'язок двох сусідніх іонів  $\text{Cl}^-$  у NaCl з утворення квазімолекули  $\text{Cl}_2^-$  (*V<sub>K</sub>*-центри). Інший варіант – квазімолекула  $\text{Cl}_2^-$  займає аніонну вакансію (*H*- центр). Центри типів *V<sub>K</sub>* та *H* отримали назву «діркові центри забарвлення».

**Полярони** – це зв'язані з кристалічною решіткою носії електричного заряду (частіше за все – зв'язані електрони). Полярони не є «статичними» дефектами кристалу, тому що вони значно більш мобільні, ніж вакансії та міжвузлові іони. Найбільш характерні мобільні полярони саме для іонних кристалів, у кристалічній решітці яких під дією теплового руху або за рахунок опромінювання з'являються електрони.

Для електрона в іонному кристалі часто виявляється енергетично вигідним, щоб він займав локалізований у просторі рівень, утворення якого супроводжується локальною деформацією регулярної іонної ґратки (тобто

її поляризацією). Ця деформація забезпечує екранування поля електрона і зменшує його електростатичну енергію. Подібне утворення (електрон плюс наведена поляризація ґратки) виявляється значно більш рухливим, чим інші локальні (точкові) дефекти. Полярон можна розглядати й зовсім не як дефект, а як особливий стан електрону провідності в іонному (або частково іонному) кристалі.

**Екситони** також можна трактувати як мобільні точкові дефекти кристалів. Екситони найбільш характерні для напівпровідників та діелектриків. У разі екситону іон в ідеальному кристалі не порушує свою локалізацію, але значно відрізняється від своїх сусідів порушенням свого електронного стану. Такий дефект називається *екситоном Френкеля*.

Оскільки у збудженому стані може знаходитися будь-який іон, а між зовнішніми електронними оболонками іонів спостерігається сильна взаємодія, то енергія збудження може в реальній ситуації передаватися від одного іона до іншого. Отже, переміщення екситону Френкеля по кристалу не зв'язано зі зміною положення іонів, і тому він (як і полярон) має набагато більшу рухливість, ніж вакансії, міжвузлові атоми і домішки заміщення. У більшості випадків узагалі не має змісту вважати екситон локалізованим.

**Дифузія.** В процесі виготовлення напівпровідникових приладів, як правило, створюється нерівномірний розподіл легуючих компонентів (донорів або акцепторів), особливо, якщо це необхідно для створення *p-n*-переходів у діодах або транзисторах. Крім того, під час роботи напівпровідникових приладів виникає неоднорідний (у просторі і у часі) розподіл носіїв заряду. Всякий раз, коли існує нерівномірна концентрація, відбувається явище дифузії, що грає важливу роль. Саме через це дифузія присвячується велика увага під час досліджень напівпровідників.

Дифузія являє собою спрямований рух атомів, молекул, зарядів із області з високою концентрацією в область з низькою концентрацією. Дифузія обумовлена прагненням будь-якої системи досягти рівноважного стану, який у даному випадку є вирівнювання концентрації: у першому випадку (технологічному) це згладжування концентрації легуючої домішки; у другому випадку (під час роботи електронного пристрою) це зменшення концентрації надлишкових носіїв заряду.

Як це видно з рис. 1.15, *a*, у локальній області кристала з координатою  $x_0$  у момент часу  $t_0$  створено надмірну концентрацію

частинок (або носіїв заряду). Цей стан є нерівноважним, так що протягом часу ( $t_1, t_2, \dots$ ) під впливом теплового хаотичного руху максимум концентрації знижується, і ділянка підвищеної концентрації стає розмитішою.

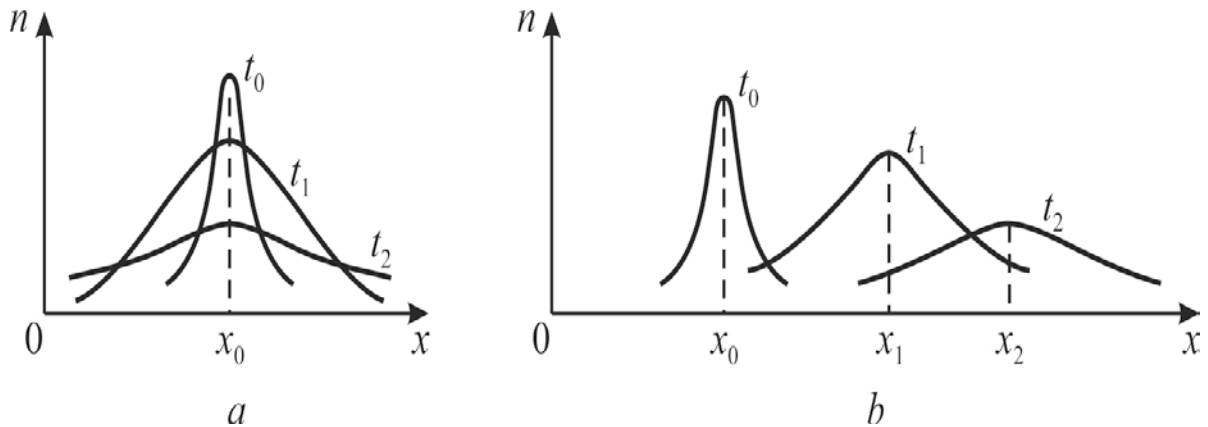


Рис. 1.15. Часова залежність концентрації згустку частинок в одновимірній моделі дифузії: *a* – деградація максимуму з плином часу без зовнішнього впливу; *б* – дифузія одночасно із дрейфом в електричному полі ( $t_0 < t_1 < t_2$ )

У разі локальної імплантації донорів (або акцепторів) у напівпровідник необхідно згладити їх концентрацію підвищенням температури, і це є однією з важливих стадій технології напівпровідникових приладів (за кімнатної температури для зміни положення легуючих домішок у кристалічній решітці був би потрібен величезний час).

У багатьох напівпровідникових приладах локально підвищена концентрація носіїв заряду створюється шляхом інжекції носіїв заряду від зовнішнього контуру. Така концентрація носіїв заряду є нерівноважною; тому по обох краях піку концентрації починає текти струм, як це показано в одновимірній моделі, рис. 1.15, *a*. Цей потік, у якому концентрація  $n(t, x)$  швидко змінюється, називається *дифузією* заряду. Ефект дифузії у кінцевому підсумку приводить до рівноваги, коли концентрація є однаковою. З плином часу максимум концентрації поширюється з обох боків і зменшується, хоча центр максимуму залишається на тому ж місці  $x_0$ .

Кількісний розгляд вищевказаних процесів зводиться до основного закону дифузії: закону Фіка, в якому говориться, що для неоднорідної концентрації щільність частинок  $j'$  (тобто, число частинок, що перетинають одиницю площі в одиницю часу) визначається рівнянням

$$j' = -D \cdot \partial n / \partial x,$$



де  $D$  є константою і називається коефіцієнтом дифузії. Цей закон говорить, що дифузійний потік є пропорційним градієнту концентрації  $\partial n / \partial x$ . Таким чином, тим швидше змінюється  $n$ , тим більше потік. Від'ємний знак у цій формулі вводиться для зручності, щоб зробити  $D$  позитивною величиною. Як видно з цього рівняння,  $j'$  змінюється протилежно  $\partial n / \partial x$ .

Закон Фіка є дійсним як для нейтральних, так і для заряджених частинок. У напівпровідниках частинки є зарядженими (електронами) і, отже, потік частинок є пропорційним густині електричного струму:  $j = e \cdot j'$ .

Якщо після створення ділянки із підвищеною концентрацією носіїв заряду в момент часу  $t_0$  включається силове поле (зазвичай, це електричне поле), то максимум підвищеної концентрації дифундує, як і раніше, але крім того спостерігається також і дрейф, як показано на рис. 1.15, б.

**Одновимірні дефекти (дислокації)** – це такі порушення структури кристала, які мають *велику довжину* (аж до макроскопічного розміру), але поперечні розміри яких не перевищують декількох міжатомних віддалей. Інакше кажучи, одновимірні (лінійні) дефекти являють собою дефекти, розмір яких у одному напрямку набагато більше за параметр кристалічної ґратки, а по двох іншим – порівняний з ним. До лінійних дефектів відносять, зокрема, границі ділянки незавершеного зрушення у кристалі. Розрізняють два види дислокацій: крайову і гвинтову.

**Крайова дислокація** є краєм однієї «зайвої» атомної площини, що ніби розклинає кристал. Вона відповідає рядові незбіжних атомів уздовж краю додаткової неповної площини атомів у межах кристалу. На рис. 1.16, а показана схема розміщення атомів навколо крайової дислокації, а на рис. 1.16, б, в, г наведена схема, що демонструє переміщення такої дислокації у кристалі. Крайова дислокація являє собою напівплощину, що характеризується віссю дислокації (яка показує її лінійну направленість) та ядром дислокації, у якому виникають зміщення атомів структури.

Внаслідок дії зовнішнього напруження дислокації в кристалах здатні рухатись. Площина, в якій рухається крайова дислокація, називається *площиною ковзання*, а напрям, вектора зсуву визначає напрям ковзання. Кількість ліній дислокацій, що перетинають у кристалі площадку в  $1 \text{ м}^2$ , називається густиною дислокацій. Густина дислокацій навіть у найкращих кристалах становить  $10^6 \dots 10^7 \text{ м}^{-2}$ . Це важлива характеристика якості кристала.

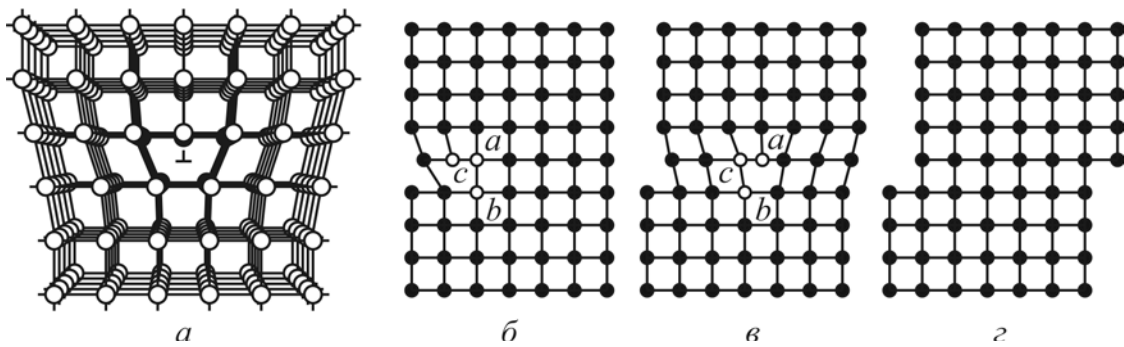


Рис. 1.16. Крайова дислокація (а) та зсув однієї частини кристала стосовно іншої (б, в, г) за наявності у кристалі незавершеної площини – лінійної дислокації

Для напівпровідникових кристалів утворення дислокацій пов'язане з тим, що у процесі їх вирощування охолодження є нерівномірним (поверхня охолоджується швидше, ніж об'єм). Як наслідок нерівномірного термічного розширення виникають напруження у кристалічній решітці. За температури, вищої температури пластичності, напружений стан решітки до певної міри «знімається» за рахунок утворення лінійних дислокацій. Нижче температури пластичності ці дислокації «заморожуються» і залишаються в кристалі.

**Гвинтова дислокація** являє собою результат зрушення частини однієї ділянки у кристалі щодо іншої. Вона відповідає осі спіральної структури із перекручуванням, що приєднується до нормальних рівнобіжних площин. Уявлення про гвинтову дислокацію дає рис. 1.17.

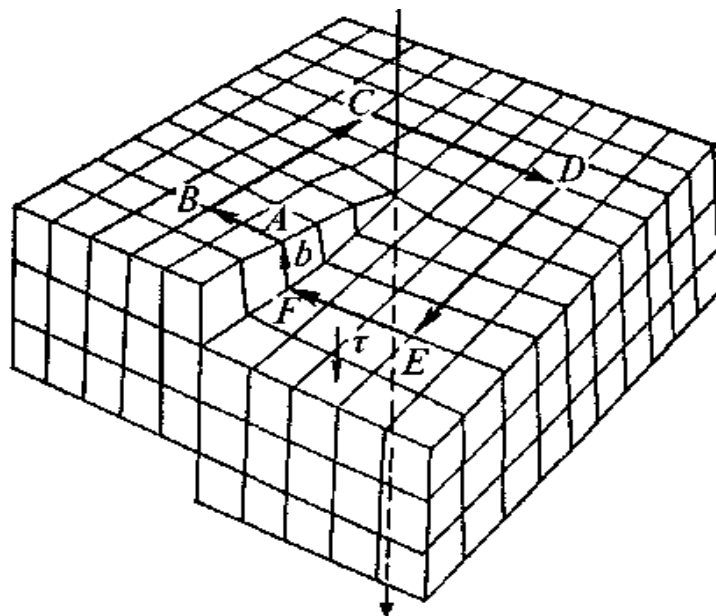


Рис. 1.17. Модель гвинтової дислокації в кристалі

Проблема теорії росту кристалів була вирішена лише після того, як була прийнята до уваги можливість існування гвинтових дислокацій. Як то

було показано раніше на рис. 1.10, гвинтові дислокації утворюються під час вирощування кристалів і потім залишаються у структурі.

Дислокації, як і точкові дефекти, можуть переміщатися по кристалічній решітці. Однак рух дислокацій пов'язаний з великими обмеженнями, тому що дислокація завжди повинна бути безперервною лінією. Можливі два основних види рухів дислокацій: *переміщення* і *ковзання*.

Переміщення дислокацій відбувається завдяки додаванню або видаленню атомів із зайвої напівплощини, що може відбуватися внаслідок дифузії. Під час ковзання дислокації зайва напівплощина, що займала визначене положення у кристалічній решітці, з'єднується з атомною площиною, що знаходиться під площиною ковзання, а сусідня атомна площина стає тоді зайвою напівплощиною. Таке плавне ковзання лінії дислокації викликається дією напруги зрушення, прикладеної до поверхні кристала.

Добре відомо, що стрижень з м'якого металу після ряду згинань і розгинань зрештою перестає згинатися і ламається. Це й є приклад деформаційного зміцнення. Під час кожного згинання у металі виникають всі нові і нові дислокації, поки їх число не стане настільки великим, що вони вже заважають рухатися одна одній. Тоді кристал втрачає здатність до пластичної деформації і у разі подальшого впливу на нього ламається.

**Двовимірні і тривимірні дефекти.** До двовимірних (площинних) дефектів відносяться міжблочні (міжзеренні або міжкристалітні) границі, поверхні кристала, а також модульовані структури у ньому.

Найбільш поширеними двовимірними дефектами є *границі між зернами*, оскільки більшість кристалів у природі полікристалічні. Полікристали складаються з великої кількості монокристалічних зерен, які орієнтовані хаотично і щільно з'єднані між собою. Найпоширенішими полікристалічними структурами є метали, а також кераміка: діелектрична, напівпровідникова або магнітна.

Міжзеренні границі – поверхні розділу кристалітів – не обов'язково є плоскими. Форму складної поверхні мають межі між зернами (кристалітами) у полікристалічних матеріалах. Прошарки атомів на межі між зернами – це ділянки порушеної кристалічної решітки, а товщина такого дефекту-прошарку звичайно дорівнює декільком атомним відстаням, що забезпечують плавний перехід між розорієнтованими ділянками (рис. 1.18).

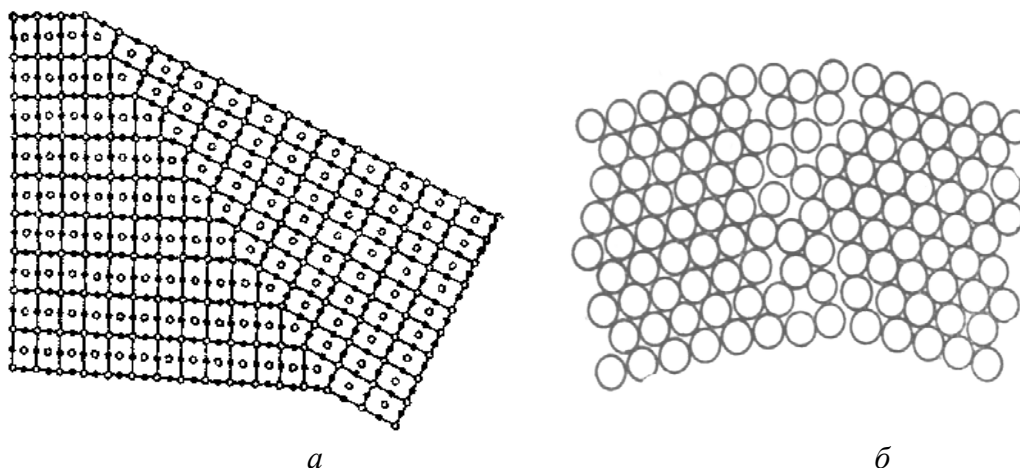


Рис. 1.18. Схематичне (а) та модельне (б) зображення межі зерен

Полікристалічна (блочна) структура керамічних матеріалів та металів значно впливає на їх електричні, магнітні та механічні властивості.

*Поверхня кристала* також по суті являє собою двовимірний структурний дефект. Тому кожний реальний кристал відрізняється від ідеального вже за рахунок особливої структури та властивості поверхні.

Поверхня кристала являє собою особливий стан кристала – з іншим розміром елементарної комірки, з іншою симетрією і іншою енергією. Справа у тому, що для атомів (іонів) приповерхневого шару частина хімічних зв'язків розривається та не насичується. Неспарені електрони приповерхневих атомів мають тенденцію утворювати нові зв'язки.

Поверхневі стани частіше всього характеризуються об'єднанням сусідніх атомів – чи у пари, чи у більш складні асоціації. Поверхневі атоми об'єднуються у більші елементарні комірки у порівнянні з об'ємом кристалу. Наприклад, у кремнії на поверхні виникає структура із  $7 \times 7$  атомів, а в германії –  $2 \times 8$  (як відомо, в обох цих кристалах фундаментальна елементарна комірка містить лише 2 атоми).

По тому як пружність зв'язків на поверхні змінюється, то й характерна «температура плавлення» на поверхні зменшується на 10...30%. Саме на поверхні кристала відбувається як ріст, так і плавлення кристала, а також конденсація пари, випаровування кристала та дифузія атомів вглиб кристала.

Енергетичні електронні спектри поверхні кристала значно відрізняються від об'ємних. Як буде показано далі, *нанокристалічні властивості* речовин пояснюються саме тим, що для наночастинок з малою кількістю атомів (10...1000) відношення поверхневих атомів до об'ємних становить відповідно 90...20%.

**Модульовані структури** можна вважати пограничним розділом між нанофізикою та фізикою структурних дефектів. У разі наноструктур планарна (пошарова) модуляція структури напівпровідника приводить до специфічного електронного спектру – до так званої квантової ями. У магнетизмі деякі типи впорядкування електронних спінів у магнітних кристалах також демонструють періодичну ускладненість магнітного порядку у порівнянні з кристалічною структурою. Таким чином, модульованими структурами можна називати співіснування різних типів періодичності в одному кристалі.

**Тривимірні дефекти** (об'ємні). До них відносяться скупчення вакансій, що утворюють пори і канали; частки, що осідають на різних дефектах, наприклад пухирці газу, пухирці маткового розчину; скупчення домішок у вигляді секторів і зон росту. Об'ємні дефекти знижують пластичність, негативно впливають на міцність, на електричні, оптичні і магнітні властивості кристала – так само, як і дислокації. Певне уявлення про структуру об'ємних дефектів у полікристалічному матеріалі дає рис. В2 (у Вступі). Крім границі кристалітів в середині кожного кристаліту теж є міжплощинні структурні дефекти.

Взагалі, об'ємні дефекти – це пори, включення твердої, рідкої чи газоподібної фаз у кристалах, кластери та інші макроскопічні ускладнення структури. Для матеріалів, застосованих в електронній техніці, тривимірні дефекти можуть мати принциповий характер, але детально вони не розглядаються.

### **1.3. Симетрія кристалів: елементи і операції симетрії**

Речовини того ж самого хімічного складу, які перебувають у твердому агрегатному вигляді, можуть мати різні властивості. Наприклад, алмаз, графіт, графен та фулерен являються різними кристалічними формами вуглецю й характеризуються різною симетрією оточення атомів, викликану різними фазовими станами речовини, природою електронних зв'язків та симетрією електронних оболонок атомів.

Вважається, що до твердих тіл слід відносити тільки кристали. Більшість так називаних твердих речовин, наприклад, скло чи застигла смола у дійсності являються переохолодженими рідинами. Як уже відмічалось, аморфні речовини в їх внутрішній структурі строго не впорядковані і не мають певної зовнішньої форми.

Згідно визначення, кристалом називається тіло, яке у силу своїх властивостей приймає форму, обмежену площинами, що називаються *гранями*. Більш повне визначення кристалу характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють кристалізований стан від аморфного або рідинного, й зовнішнім проявленням чого являється багатогранна форма кристалу.

Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їх фізичними властивостями встановлюється **фізичною кристалографією** (скорочено – *кристалофізикою*).

Кристалофізика спирається на принципи, що встановлюють зв'язок між геометричною симетрією кристалів та симетрією їх фізичних властивостей. Визначальними є принципи Неймана та Кюрі, які мають універсальний характер. Математичний апарат кристалофізики використовує векторну та тензорну алгебру. Оскільки для сучасного електронного приладобудування задачі отримання монокристалів та монокристалічних орієнтованих плівок являються одними із найважливіших, то для спеціалістів-матеріалознавців важливим являється здобуття знань як про класи й операції симетрії, так і про основні поняття векторної та тензорної алгебри.

Дослідження симетрії зовнішніх форм кристалів за допомогою *теорії точкових груп* сприяє вивченню симетрії внутрішньої будови кристалів (як атомарної, так і електронної). При цьому розташування у кристалі окремих атомів чи атомних асоціацій описується теоріями точкових або просторових груп.

У природі зустрічаються досить великі кристали, грані яких добре помітні візуально й кристалічна природа яких безсумнівна. Зустрічаються й маленькі кристалики, помітні лише під мікроскопом. Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, й досить маленькими, меншими ніж 1 мкм. При цьому кристалам, як правило, властива *симетрія зовнішньої форми*. На рис. В.1 (у Вступі) було показано приклади – шестигранні природні кристали кварцу та синтетичні кристали дігідрофосфату калію  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), що мають досконалу чотиригранну структуру.

Говорячи про найпростіший тип симетрії – кубічну, характерну, наприклад, для кристалів хлориду натрію й алмазу (відповідно – *куб* і *октаедр*) можна помітити чотириразове суміщення з вихідним положенням у разі повороту навколо осі, що проходить через центри

протилежних граней куба, які являються двома протилежними вершинами октаедра.

Набір елементів симетрії куба й октаедра однаковий. Поверхню правильного шестикутника  $\bar{P}$  (рис. 1.19, б і в) можна розглядати як інверсійну площину симетрії  $\bar{m}$  – у кубі їх чотири. Грані октаедра являють собою рівносторонні рівнобіжно розташовані трикутники, повернуті в просторі відносно один до одного на кут, кратний  $60^\circ$  (два з таких рівнобіжних трикутника показані заштрихованими). Через те, що до однакової орієнтації розглянутих трикутників у просторі може привести відбиття поверхнею шестикутника  $\bar{P}$  й поворот цього відбитку на кут, кратний  $180^\circ$ , напрямок  $\langle 111 \rangle$  у кубічних кристалах може виконувати роль як осі третього порядку 3, так і роль інверсійної осі другого порядку  $\bar{2}$  (центр інверсії являється також і центром симетрії і позначається як C).

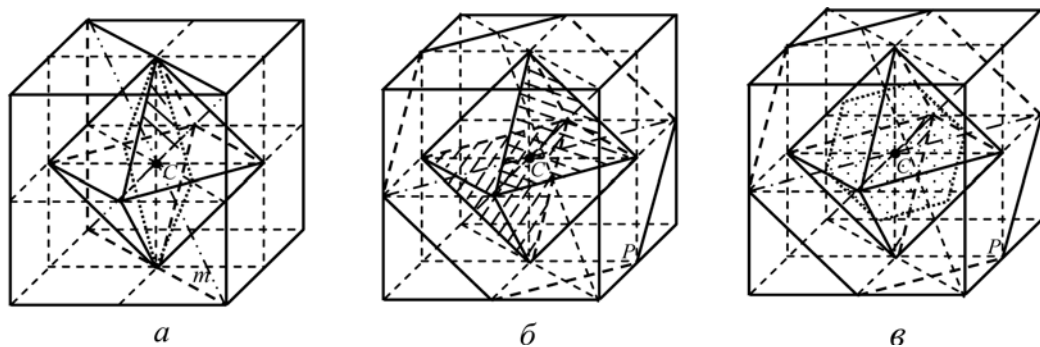


Рис. 1.19. Особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому: а – площина симетрії  $m$ , що проходить через два протилежні ребра куба (розділяє як куб, так і октаедр у кубі на дві рівні частини; таких площин у кубі 6); б – у кубі правильні шестикутники перпендикулярні до чотирьох осей третього порядку (просторових діагоналей куба –  $\langle 111 \rangle$ ), причому площини кожного з цих шестикутників рівнобіжні двом протилежним граням октаедра; в – правильні шестикутники, що розділяють на рівні частини не тільки куб, але й октаедр

Симетрія у геометричних формах виявляється у здатності фігури закономірно повторювати в собі свої частини. Кристалограф Федоров так визначив це поняття: «Симетрія – це властивість геометричних фігур у різних положеннях поєднуватися з початковим положенням». Геометрична характеристика структур, що дозволяє уявити просторове розміщення частинок у ній, описується на підставі теорії симетрії, поняття якої весь час безперервно розширюється.

Під симетрією розуміють наявність в об'єктах і явищах незмінної, інваріантної властивості стосовно деяких визначених перетворень. Так, симетрія «простору–часу» відносно зміщення та поворотів фізичної системи визначає інваріантність законів збереження енергії, імпульсу й моменту

кількості руху. Це свідчить про те, що не буває будь-яких переважних напрямів у просторі та якихось виділених моментів часу.

У мікросвіті, що описується законами квантової механіки, ґрунтовні прояви симетрії стосуються не тільки нескінченних перетворень координат і часу, але й дискретних перетворень. Наприклад, це заміна частинок на античастинки (прояв антисиметрії), інверсії простору (відбиття у дзеркалі) і зміна знака часу, що відповідає також спеціальним законам збереження у мікросвіті.

Різні прояви симетрії в природі мають раціональне пояснення: за симетричну побудову кристалів відповідають сили взаємодії між частинками, які формують його структуру. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися відносно одна одної тільки згідно з певними законами за умови, що їх енергія буде мінімальною, а простір заповнюється без проміжків.

Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає у геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій решітці. Просторова решітка кристала – це *абстракція*, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно визначити макроскопічну форму кристала. Ця решітка нескінченна й будується *трансляцією елементарної комірки* кристала у кристалографічній системі координат нескінченним закономірним повторенням у просторі однакових структурних одиниць.

Як простий приклад на рис. 1.20 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині. Усі зображені пари векторів і є векторами трансляцій решітки. Вектори  $a_4$  і  $b_4$  – це не примітивні вектори трансляцій, оскільки вектор трансляції  $T$  не можна виразити як  $T = n_1 a_4 + n_2 b_4$ , де  $n_1$  і  $n_2$  – цілі числа.

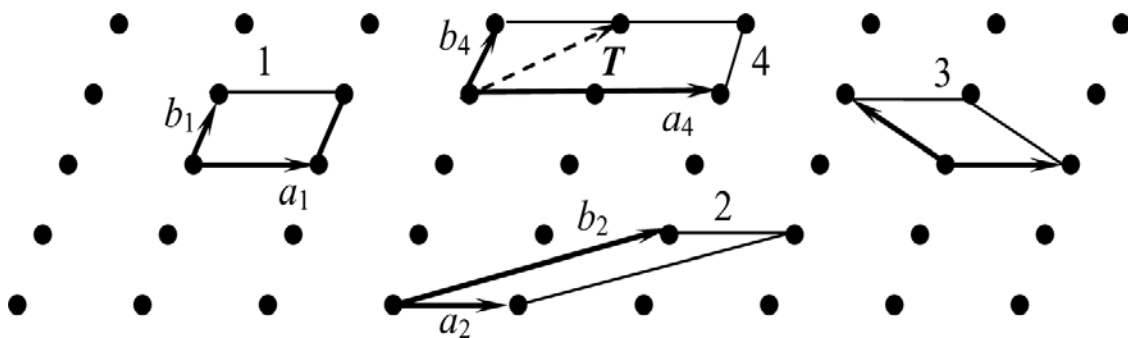


Рис. 1.20. Елементарні комірки двовимірних кристалічних ґраток

Метрика елементарної комірки ідеального кристала визначається відстанями до найближчих атомів або іонів таких самих, що й атом або іон,



поміщений на початок координат. У найпростіших кристалах (наприклад, у кристалах міді, срібла, золота, лужних металів) структурна одиниця складається усього з одного атома.

У кристалах складнішої структури елементарна комірка може містити у собі кілька (в органічних кристалах – понад 100) атомів або молекул. У білкових кристалах ця кількість у структурній одиниці може досягати до  $10^4$ . Кристалічні решітки можуть поєднуватись одна з одною як у результаті трансляційних перетворень, так і внаслідок різних точкових операцій симетрії.

Для опису симетрії кристалів і їх фізичних властивостей, так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

**Елементом симетрії** кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії і центр симетрії (центр інверсії).

**Операцією симетрії** називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції *точкової симетрії* залишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або *операції симетрії* для тривимірних фігур вибирають *повороти* і *дзеркальні повороти*, або *повороти* й *інверсні повороти*, а також *відбиття в площині симетрії*. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

**Площиною симетрії** називають площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати через  $P$ ). Наприклад, у кубі дзеркальна площина, що є діагональною площиною, поділяє його на дві рівні дзеркально суміщені частини. Дзеркальну площину у міжнародній системі позначають буквою  $m$  (від англ. *mirror* – дзеркало). Вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

Площина може бути і більш складним елементом симетрії. Наприклад, площина, що проходить через правильний шестикутник (рис. 1.19), також поділяє куб на дві рівні частини, але вона вже не є простою дзеркальною площиною  $m$  куба. Її можна визначити як *інверсну площину*  $\bar{m}$  (інше її позначення  $\bar{P}$ ). Для виконання цієї операції симетрії (у цьому випадку суміщення куба) відбиття у площині потрібно доповнити поворотом на  $180^\circ$  навколо осі, що перпендикулярна до неї. Тобто у цьому разі потрібна «подвійна інверсія»: перша – відбиття у площині, що проходить через шестикутник, друга – відбиття у площині, паралельній діагональній площині куба, одна з просторових діагоналей якого перпендикулярна до площини шестикутника. Отже,  $\bar{m}$  – це елемент симетрії *другого роду*, що являє собою спільну дію дзеркальної площини симетрії і поворотної осі  $\bar{2}$ , перпендикулярної до цієї площини.

**Поворотною віссю симетрії  $n$ -го порядку** називається вісь  $L_n$ , із поворотом навколо якої на деякий кут  $\alpha = 360^\circ/n$ , названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...,  $\infty$ , де числа вказують на порядок осі.

Якщо мова йде не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад, куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщається з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 1.21).

Інколи для суміщення фігури з її вихідним положенням необхідно виконати не тільки поворот на елементарний кут, але й відбиття у допоміжній площині, яка має бути перпендикулярною до осі, навколо якої повертається фігура. При цьому допоміжна площина – це не завжди площина симетрії фігури.

Подібні складні осі, або осі складної симетрії, називаються дзеркально-поворотними осями  $L_{ni}$ . Їх позначають символами  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{5}$ ,  $\bar{6}$ ,  $\bar{7}$ , ...,  $\bar{\infty}$ ... Операції, виконувані за допомогою дзеркально-поворотних осей, можна здійснити й за допомогою інверсійних осей (позначених також через  $L_{ni}$ ).

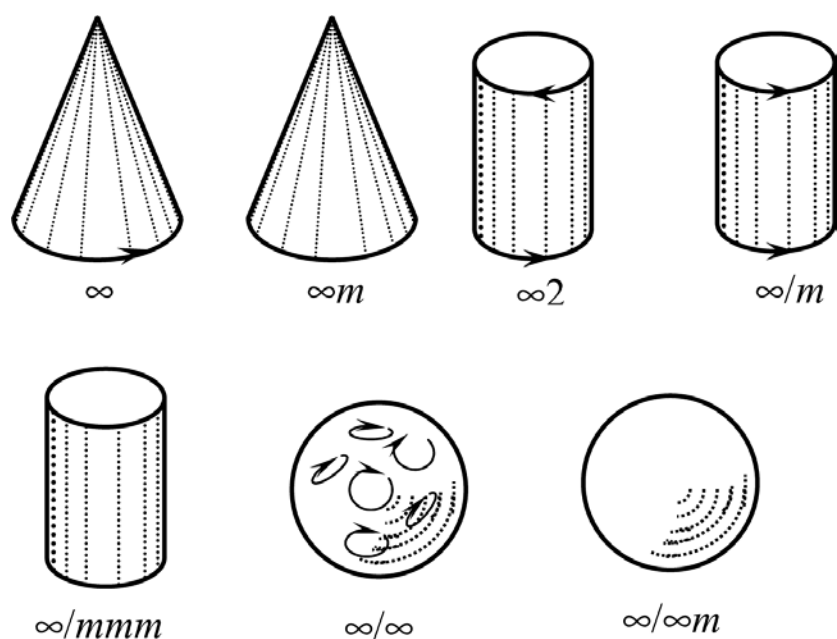


Рис. 1.21. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії П. Кюрі

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується. Ці осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називається *головною*.

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це *полярна* вісь, як у випадку осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду (рис. 1.22, *а*). Полярні осі характерні й для деяких кристалів (нецентросиметричних).

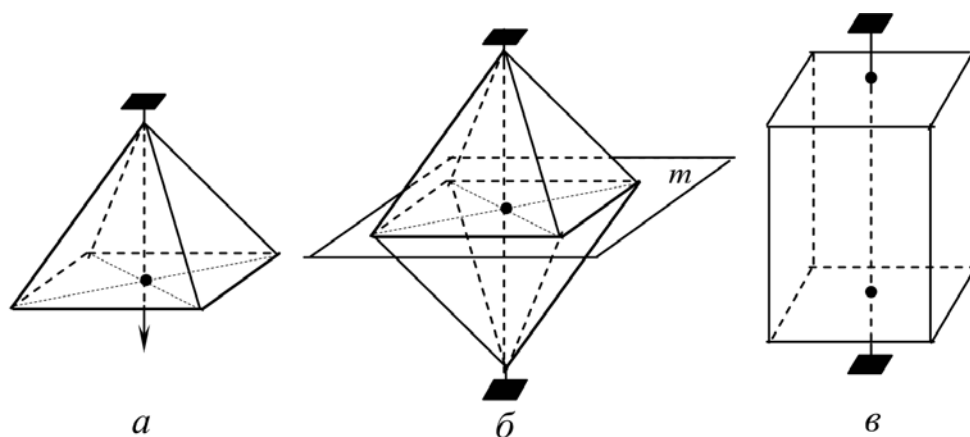


Рис. 1.22. Полярні та біполярні поворотні осі четвертого порядку: *а* – тетрагональна піраміда; *б* – тетрагональна біпіраміда; *в* – тетрагональна призма

Показана на рис. 1.22, *б* площина симетрії перпендикулярна до осі 4; у цьому випадку симетрія фігури позначається як  $4/m$ . Якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то ніяких розділових знаків не ставлять, наприклад,  $4m$ . Для кристалів позначення симетрії мають вигляд:  $m$ ,  $2m$ ,  $3m$ ,  $4m$ ,  $6m$ . Вісь

симетрії першого порядку, тобто 1, біля знаку  $m$  не позначають, тому що вісь симетрії першого порядку *наявна завжди* (з поворотом на  $360^\circ$  будь-яка фігура поєднується).

Крім звичайних осей симетрії, існують інверсійні осі. Інверсійні осі  $n$ -го порядку (осі  $L_{ni}$ ) суміщають спільну дію поворотної осі й центра інверсії.

**Центр симетрії** (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, який позначають символом  $\bar{1}$  ( $C$ ), попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях. Симетрична перебудова у центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 1.22, б). У цій точці, подібно об'єктиві, зображення інвертується.

Іноді дві симетрично однакові фігури не можуть бути суміщеними інакше, як тільки за допомогою дзеркального відбиття. Як приклад, на рис. 3.6, а показано природні кристали «лівого» і «правого» кварцу, а на рис. 1.23, б – дві молекули, однакові за хімічним складом органічної сполуки (які не мають поворотних осей симетрії).

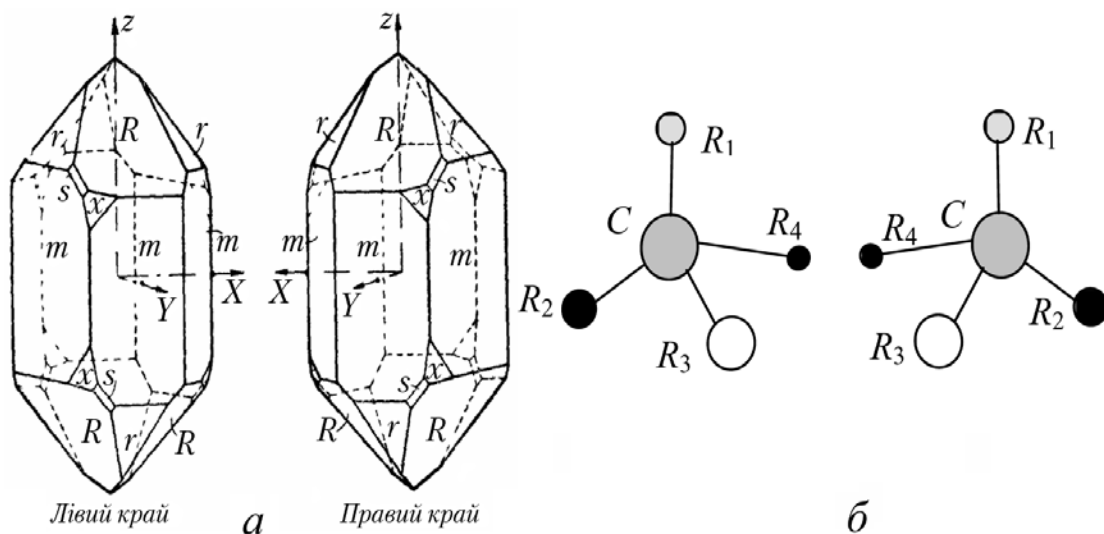


Рис. 1.23. Енантіоморфізм у кристалі кварцу (а) і в деяких молекулах (б)

Фігури, що можуть бути суміщені одна з одною тільки через дзеркальне відбиття, називаються енантіоморфними. Однак, згідно з визначенням, дві половинки куба, одержувані від поділу площиною  $\bar{m}$  (див. рис. 1.22), не можна вважати енантіоморфними, оскільки суміщення куба може бути виконано і за допомогою осі 3 (у цьому випадку  $[111]$ ), перпендикулярній до площини шестикутника.

Явище енантіоморфізму кристалів, виражене в утворенні лівих і правих форм (наприклад, кристалів кварцу) спричиняє енантіоморфізм фізичних властивостей, рис. 1.23. Наприклад, у лівих формах кристалів площина поляризації світла обертається за годинниковою стрілкою, а у правих – проти годинникової стрілки. Це явище важливе з погляду практичного використання таких кристалів.

Як підсумок викладеного, можна зробити такі **висновки**:

1. Операції суміщення частин фігури простими повертаннями не потребують спеціального розгляду.
2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягається складною операцією – повертанням і наступним відбиттям частини фігури у площині, перпендикулярній до осі обертання.
3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад, у точці  $O$ , яка є її центром тяжіння.
4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці  $O$  і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то ця точка називається центром симетрії і позначається через  $\bar{1}$  або  $C$ .
5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини. При цьому елементарні комірки в кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків.
6. Прості осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 6, а дзеркальні (або інверсійні) осі –  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком  $\infty$ . (Тут і далі використано загально прийняті міжнародні символи).

Як простий приклад на рис. 1.24 показано набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії  $\bar{1}$  (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), чотири осі 3 (третього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають *високо-симетричними*. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

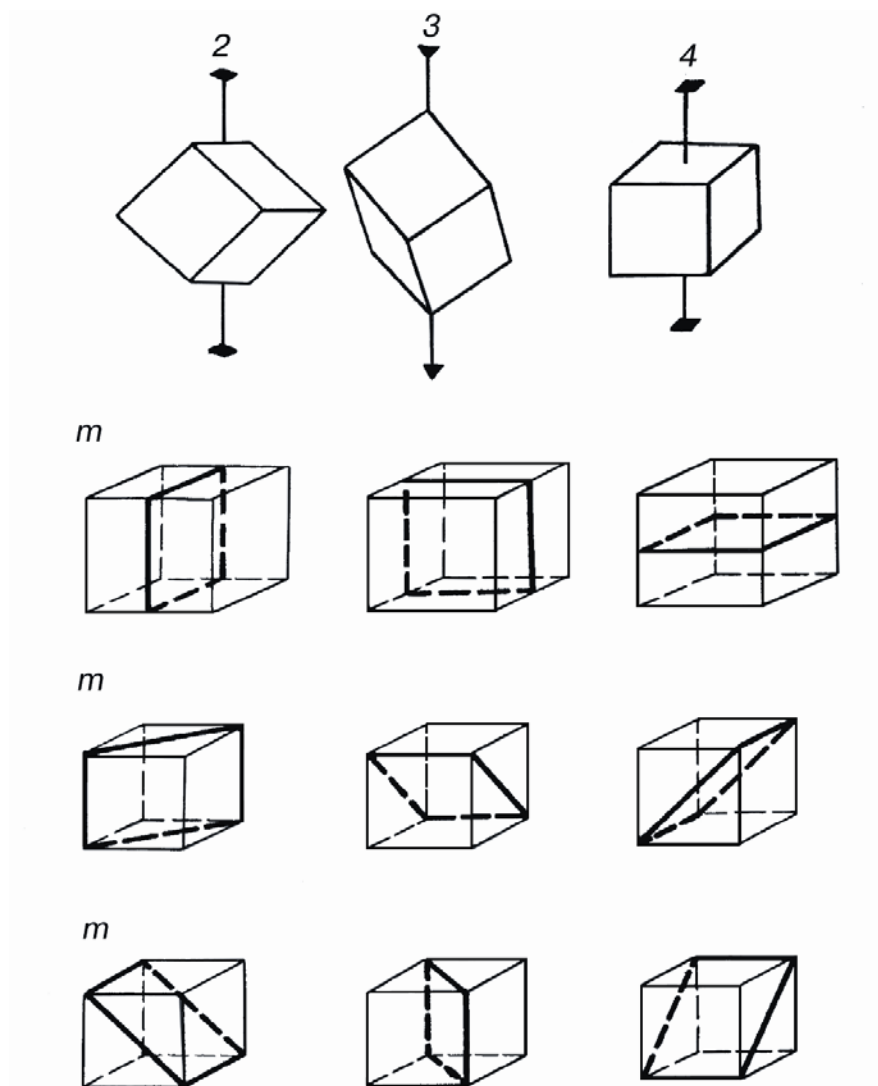


Рис. 1.24. Елементи симетрії куба

Поняття «елемент симетрії» ширше, ніж поняття «операція симетрії». Елемент симетрії містить у собі всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваній як  $L_4$ ) розуміють сукупність операцій, яка включає  $4^0 = 1$ ,  $4^1 = 4$ ,  $4^2 = 2$ ,  $4^3 = 4^{-1}$ . Перша з операцій являє собою операцію ототожнення, друга – поворот на  $90^\circ$ , третя – поворот на  $180^\circ$  (повороти на  $180^\circ$  у протилежні боки еквівалентні). Операція  $4^3$  являє собою поворот на  $270^\circ$  у деякому напрямі, вона рівнозначна повороту в протилежному напрямі на  $90^\circ$  ( $4^{-1}$ ).

Сукупність усіх операцій симетрії не може бути довільною. Ця сукупність утворює *групу симетрії*, що задовольняє визначені постулати. Поняття групи вводиться в математиці у такий спосіб: множина різних елементів  $a, b, c, \dots$  складає математичну групу, якщо вона задовольняє такі умови:

- добуток будь-яких двох елементів або квадрат якого-небудь елемента множини належить тій самій множині;
- для будь-яких трьох елементів множини виконується асоціативний закон (сполучний):  $a(bc) = (ab)c$ ;
- у множині існує одиничний елемент  $e$  такий, що  $ae = ea = a$ ;
- для будь-якого елемента  $a$  існує також елемент  $a^{-1}$ , що належить тій самій множині, так що  $aa^{-1} = a^{-1}a = e$ .

Усі ці умови задовольняє кожний з 32 класів симетрії. Елементи множини тут – це симетрійні перетворення, а операція множення елементів групи – послідовне застосування цих перетворень (множення в теорії груп не еквівалентне алгебричному або арифметичному множенню). Одиничним елементом для будь-якого класу симетрії можна визначити поворот навколо осі симетрії 1.

#### 1.4. Класифікація кристалів за симетрією структури

**Класом симетрії** називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати *елементарну комірку* і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну решітку. *Трансляціями* називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 1.25 показано побудову різних комірок для двовимірної ( $2D$ ) кристалічної решітки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (*базисними векторами*), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину  $2D$  кристала *без проміжків*.

Було показано, що в  $2D$  кристалі можливі тільки п'ять типів решіток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *решітками Браве*, для «двовимірного кристала» їх показано на рис. 1.26).

У просторі трьох вимірів ( $3D$ ) елементарною коміркою кристалічної решітки є паралелепіпед, побудований на трьох *базових векторах*. Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову решітку, називають вузлами. Вузол може бути як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок.

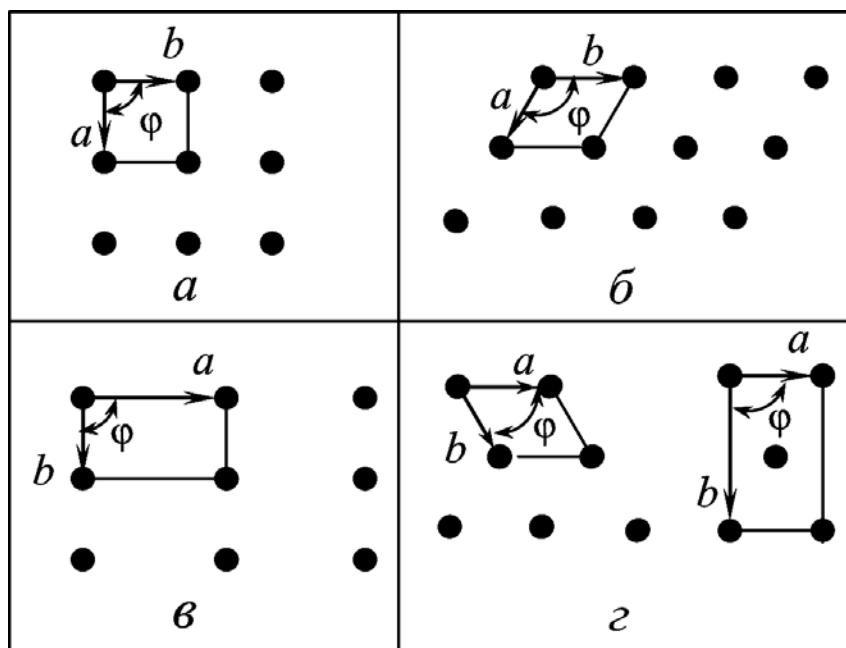


Рис. 1.25. Основні двовимірні решітки:  $a$  – квадратна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  $б$  – гексагональна  $|a| = |b|$ ,  $\varphi = 120^\circ$ ;  $в$  – прямокутна  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;  $г$  – центрована прямокутна (осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки  $|a| \neq |b|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ )

Як і в плоскій сітці  $2D$  решітки, об'єм примітивної елементарної комірки  $3D$  кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї решітки. Просторова решітка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

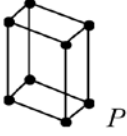
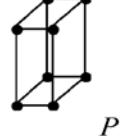
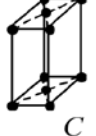
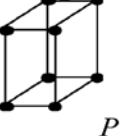

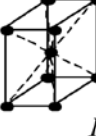

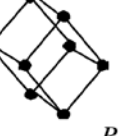
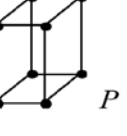

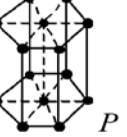
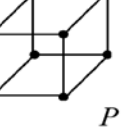


Вибір елементарних трансляцій не однозначний. Тому з них вибирають найкоротші, які відповідають базисним векторам решітки:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Їх вибирають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, являла собою *точкову групу симетрії* всієї решітки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої ґратки, має відповідати симетрії структури кристала.

Усе різноманіття кристалічних  $3D$  структур, як показав Браве, описується за допомогою 14 типів решіток. Їх розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 1.1). Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які таким чином визначають *кристалографічні осі*  $X$ ,  $Y$ , і  $Z$  (рис. 1.26). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями:  $\alpha$  – між осями  $Y$  і  $Z$ ,  $\beta$  – між осями  $Z$  і  $X$ , а  $\gamma$  – між осями  $X$  і  $Y$ . Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.



Таблиця 1.1.

## Чотирнадцять решіток Браве

Сингонія (Базис ґратки)	Тип ґраток			
	Примітивна	Базо-центрична	Об'ємно-центрична	Гране-центрична
<b>Триклинна</b> $a \neq b \neq c$ ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Моноклінна</b> $a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>		
<b>Ромбічна</b> (Орторомбічна) $a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
<b>Тригональна</b> (Ромбоедрична) $a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 <i>R</i>			
<b>Тетрагональна</b> $a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	
<b>Гексагональна</b> $a = b \neq c$ ; $\alpha = 120^\circ$ ; $\beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>			
<b>Кубічна</b> $a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

Примітивна комірка – це комірка з мінімальним об'ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

Вибираючи комірку, Браве керувався трьома умовами:

- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

При цьому першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 1.1. Розрізняють примітивні, об'ємоцентричні, гранецентричні, базоцентричні й ромбоєдричні типи комірок Браве.

Отже, відповідно до відмінностей у  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  параметрах тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трійкою базисних векторів, що характеризує цю систему:  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  і  $\mathbf{a}_3$ , або, інакше кажучи, визначає вибір метрики  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  (рис. 1.26). Відповідно до сингоній нараховується сім типів кристалічних структур: *триклинна, моноклінна, гексагональна, ромбоєдрична, ромбічна, тетрагональна й кубічна*.

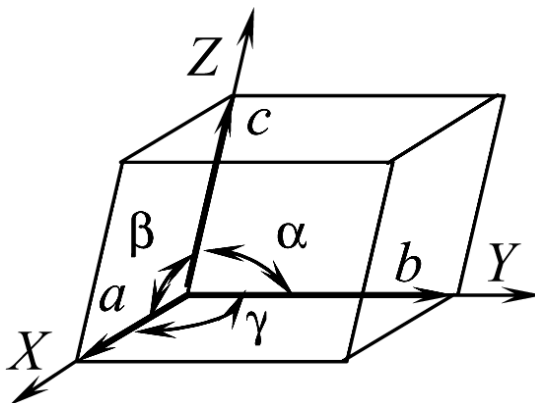


Рис. 1.26. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів:  $a, b, c$  – елементарні трансляції відповідно по осях координат  $X, Y, Z$  (кристалографічна система координат);  $\alpha$  – кут, що лежить проти осі  $X$ ;  $\beta$  – проти осі  $Y$ ,  $\gamma$  – проти осі  $Z$

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки розбиваються на чотири типи: примітивні ( $P$ ); базоцентричні ( $C, B$  або  $A$ ); об'ємоцентричні ( $I$ ), гранецентричні ( $F$ ). Комірку позначають через  $A$  (або  $B, C$ ), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію  $a$  (відповідно  $b, c$ ). Для детального опису різних форм кристалів використовують 32 групи точкової симетрії,

тобто 32 види елементарних комірок, що відрізняються набором елементів симетрії. При цьому симетрію елементарної комірки визначають такими чинниками:

- метрикою елементарної комірки (тобто осяовими відрізками  $a, b, c$  і кутами  $\alpha, \beta, \gamma$ );
- розташуванням центрів ваги вузлів в елементарній комірці;
- власною симетрією вузлів ґратки;
- орієнтацією вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Точковими групи симетрії називають тому, що у разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала. Такою точкою, наприклад, є точка перетину всіх елементів симетрії, властивих цій елементарній комірці. Розподіл кристалів по семи системах і 32 класах наведено в табл. 1.1 і 1.2.

**Таблиця 1.2.**

Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями

№ п/п	Сингонії	Класи симетрії
1	Триклинна	$1, \bar{1}$
2	Моноклінна	$m, 2/m$
3	Ромбічна	$mm2, 222, mmm$
4	Тригональна	$3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}m$
5	Тетрагональна	$4, 4/m, 4mm, 422, 4/mmm, \bar{4}, \bar{4}2m$
6	Гексагональна	$6, 6/m, 6mm, 622, 6/mmm, \bar{6}, \bar{6}2m$
7	Кубічна	$23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$

Для *плоских* ( $2D$ ) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії:  $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm$  і  $6mm$  (рис. 1.27), усі інші перетворення симетрії виводять  $2D$  решітку з її площини. Тільки ці сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині. В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходять уздовж цієї осі. Формально вважається, що в групі  $m$  площина симетрії проходить уздовж осі 1, що перпендикулярна до цієї площини.

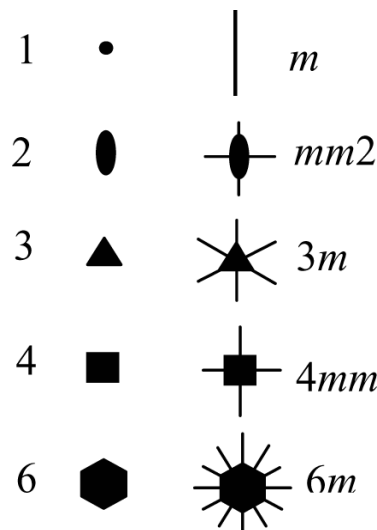


Рис. 1.27. Десять плоских кристалографічних груп симетрії

Приклади симетрії плоских сіток трапляються, коли розглядають симетрію двовимірних кристалів або симетрію грані кристала, і особливо, коли вивчають фігури травлення або закономірне наростання на гранях кристала.

Для *тривимірних* (3D) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 1.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угруповання. Такі сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «складаючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи  $m\bar{3}m$  набір елементів симетрії такий:  $3L_4$   $4L_3$   $6L_2$   $9P$   $4\bar{P}$   $C$ . Нагадаймо, що буквою  $L_n$  позначено вісь симетрії  $n$ ,  $P$  – дзеркальну площину симетрії,  $\bar{P}$  – інверсну площину симетрії, а  $C$  – центр інверсії (центр симетрії).

Сукупність елементів точкової симетрії кубічного класу показано у таблиці 1.2. У такій симетрії кристалізується більшість металів, атомних напівпровідників типу алмазу, лужногалоїдні кристали і т. ін.

Для ідентифікації точкової групи симетрії (наприклад,  $m\bar{3}m$ ) не обов'язково виписувати всі її елементи – досить вказати тільки *породжувальні елементи симетрії*. Такий спосіб позначення точкових груп симетрії названо *кристалографічною номенклатурою*. Породжувальними називають ті елементи симетрії, які потрібно задати, щоб одержати всі елементи симетрії матеріальної фігури або кристала.

Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури. Різні автори пропонували різні способи вибору породжувальних елементів симетрії. Наприклад, фізики-теоретики віддають перевагу номенклатурі А. Шенфліса, наведеній в більшості навчальних посібників з кристалографії.

Річ у тім, що зазвичай симетрія більшості матеріальних фігур (наприклад, елементарних комірок кристала) характеризується декількома елементами симетрії, але не всі вони незалежні. Залежність між елементами симетрії впливає з теорем про сполучення елементів симетрії структур, основні з яких можна в спрощеному вигляді сформулювати так:

- якщо в матеріальній фігурі є дві пересічні під кутом  $\alpha$  площини симетрії, то на їх перетині виникає вісь симетрії порядку  $n = 360^\circ/2\alpha$ ;
- сумарне симетричне перетворення – два повороти на  $180^\circ$  – можна замінити послідовним відбиттям у двох взаємно перпендикулярних площинах;
- на перетинанні парної осі й площини симетрії виникає центр симетрії.

Залежно від кількості особливих (одиничних) напрямів та наявних осей симетрії кристали підрозділяють на *три категорії*: вищу, середню й нижчу.

Основна ознака належності кристала до **нижчої** категорії симетрії – це те, що він не має осей симетрії порядку, вищого за другий. Нижчою категорією симетрії класифікують *триклинну*, *моноклінну* й *ромбічну* сингонії. Найменше поширені в природі кристали із решіткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклинна* решітка є єдиною, що не має ніяких елементів обертальної симетрії чи дзеркальних площин.

До кристалів **середньої** категорії за симетрією належать ті, у яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий – головна вісь. Крім головної осі, можуть бути осі 2, площина *m* і центр симетрії *C*. За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну*, *тетрагональну* й *гексагональну* сингонії.

**Вищою** категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна відмітна ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ( $4L_3$ ).

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів нижчої категорії. Майже всі метали і їхні сплави кристалізуються в класі *m3m*

кубічної сингонії або в класі  $6/mmm$  гексагональної сингонії. Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу  $m\bar{3}m$ , але у переважній більшості напівпровідникові кристали, зокрема і GaAs, належать до точкової групи симетрії  $\bar{4}3m$  кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і до точкової групи симетрії  $6m2$  гексагональної сингонії (структура типу вюрциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6,  $\bar{4}32$ .

**Таблиця 1.3.**

Класифікація точкових груп симетрії (за А.С. Соніним)

I	II	III	IV	V	VI	VII
1	$m$	$\bar{1} m$	2	$mm2 \quad \bar{1}$	23	$m\bar{3}$
2	$mm2$	$\bar{3} 2/m$	222	$mmm$	432	$\bar{4}3$
3	$3m$	$\bar{4} 3/m$	32	$2/m$	53	$m$
4	$4mm$	$\bar{5} 4/m$	422	$3/mmm$	.	$m\bar{3}m$
5	$5m$	$\bar{6} 5/m$	52	$3m$	.	.
.	.	.	.	$4/mmm$	.	.
.	.	.	.	$\bar{4}2m$	..	... .
.	.	.	.	$5/mmm$		
				$\bar{6}m2$		
				..		
				..		
				..		
$\infty$	$\infty m$	$\infty/m$	$\infty 2$	$\infty/mmm$	$\infty\infty$	$\infty\infty$ $m$

Наука про симетрію продовжує розвиватися. Як приклад у табл. 1.3 наведено класифікацію точкових груп симетрії, запропоновану А.С. Соніним. До таблиці, крім точкових груп симетрії кристалів, включено також граничні групи симетрії текстур і геометричних фігур.

**Граничними групами симетрії, або групами Кюрі** називають такі точкові групи симетрії, які мають осі симетрії нескінченного порядку ( $\infty$  і  $\bar{\infty}$ ). У табл. 1.3 граничні групи симетрії завершують класифікацію точкових груп симетрії геометричних фігур і містять 32 точкові групи симетрії кристалів. Таких груп сім; їх зображують фігурами тіл обертання (рис. 3.4).

Ці групи описують симетрію кулі, циліндра й конуса.

**Конус** можна розглядати як піраміду, циліндр – як призму з нескінченною кількістю граней, а кулю – як граничну фігуру об'ємних багатогранників (*тетраедр, куб, октаедр, додекаедр, ікосаедр*). Куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, навіть нескінченного порядку

(тобто суміщається з вихідним положенням з поворотом на кожний, зокрема й на нескінченно малий кут). Правильні багатокутники з кількістю сторін  $n$  мають осі симетрії того ж порядку, що й кількість сторін.

Звичайний *циліндр* має одну вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість осей симетрії другого порядку, перпендикулярних до осі  $\infty$ . Крім того, циліндр має одну перпендикулярну до осі  $\infty$  площину симетрії, нескінченну кількість площин, що проходять через вісь  $\infty$ , і центр симетрії. Групу симетрії такого циліндра позначають як  $\infty/mmm$ . Цю ж групу симетрії має еліпсоїд обертання.

Якщо циліндр закручений навколо осі  $\infty$ , то всі його площини симетрії зникають. Групу симетрії такого циліндра позначають через  $\infty 2$ . Циліндр, який обертається, не має поздовжніх площин симетрії (група  $\infty/m$ ). Нерухомий конус має вісь симетрії  $\infty$  та площини симетрії, які проходять через неї (група симетрії  $\infty mm$ ), а конус, що обертається, має тільки вісь симетрії  $\infty$  (група  $\infty$ ).

*Куля* як геометрична фігура може належати до двох груп симетрії. У першому випадку для кулі характерно те, що всі її діаметри (кількість їх нескінченна) мають симетрію циліндра (звичайного) і його групу симетрії позначають як  $\infty/\infty/mmm$  (або ж  $\infty/\infty m$ ). У другому випадку куля має діаметр із симетрією закрученого циліндра. Групу симетрії такої кулі позначають так:  $\infty/\infty/2$ . Реальним фізичним образом такої фігури є куля, «вирізана» із середовища, яке обертає площину поляризації світла (наприклад, з розчину цукру у воді).

Взаємне підпорядкування граничних груп симетрії кінцевих фігур та їх символічне позначення показано на рис. 1.28.

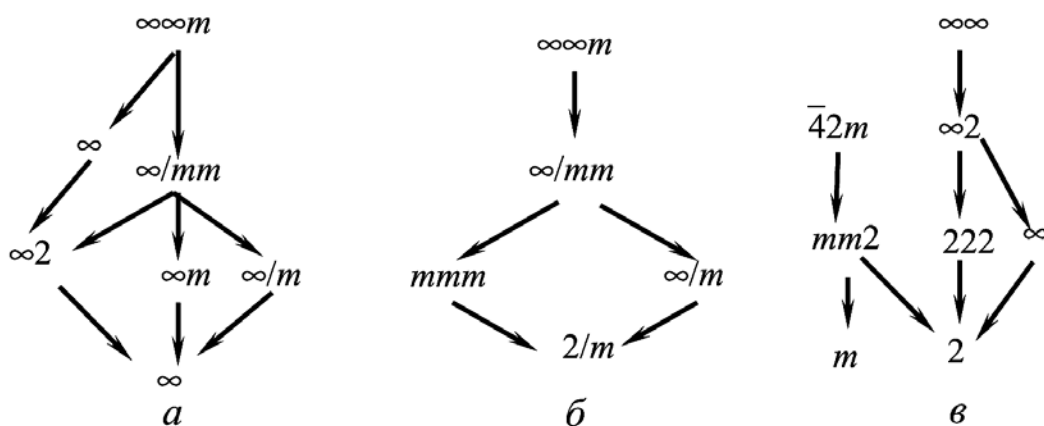


Рис. 1.28. Схеми супідрядності груп симетрії за класифікацією А.С. Соніна: *a* – для граничних груп симетрії; *б* – для груп симетрії властивостей однорідного тіла, які описуються симетричним тензором; *в* – для груп симетрії властивостей однорідного анізотропного тіла, що описуються аксіальним тензором

Група  $\infty$  має тільки одну вісь симетрії нескінченного порядку. Ця група полярна і енантіоморфна, оскільки конус, що представляє цю групу, може обертатися як вправо, так і вліво. Вона гранична для кристалографічних груп – 6, 4, 3, 2, 1.

Група  $\infty t$  містить у собі вісь симетрії нескінченного порядку і нескінченну кількість поздовжніх площин симетрії. Її символізує нерухомий коловий конус. Група полярна, але не енантіоморфна. Таку симетрію має однорідне електричне поле: вектор напруженості електричного поля  $E$  зображується полярною стрілкою, як показано на рис. 1.29, *а*. Кінці стрілок несумісні. Поперечних елементів симетрії немає, але вздовж стрілки проходить нескінченна кількість поздовжніх площин симетрії.

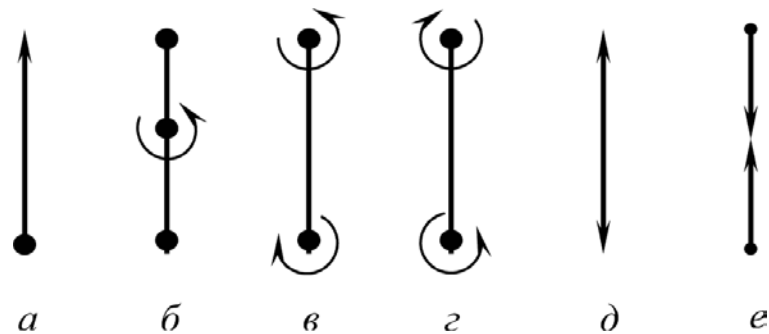


Рис. 1.29. Приклади графічного пояснення поняття полярного й аксіального напрямів:

*а* – полярний вектор (напруженість електричного поля); *б* – аксіальний вектор (напруженість магнітного поля); *в* і *г* – біаксіальні напрями (величина лівого та правого поворотів площини поляризації); *д* і *е* – біполярні напрями (відповідно напруження розтягання та стискання)

Група симетрії  $\infty/m$  містить вісь нескінченного порядку, поперечну площину симетрії і центр інверсії. Цю симетрію має обертовий циліндр. Торці циліндра тільки видаються однаковими: якщо розглядати з одного торця, циліндр обертається за годинниковою стрілкою, а якщо з другого торця – проти годинникової стрілки. Вісь симетрії такого циліндра « $\infty$ » не полярна: обидва її кінці суміщаються один з одним, відбиваючись у поперечній площині  $m$ . Циліндр, що обертається вправо, можна сумістити із циліндром, що обертається вліво, перевернувши й наклавши один на одного без відбиття, що зумовлює брак енантіоморфних форм із симетрією  $\infty/m$ .

Симетрію  $\infty/m$  має поле постійного магніту й магнітне поле постійного струму. Вектор напруженості магнітного поля  $H$ , так само як і вектор індукції  $B$  – це аксіальні вектори. Відповідне позначення показано



на рис. 1.29, б: відрізок довжиною  $|H|$  і колова стрілка, яка вказує напрям обертання. У такої стрілки є поперечна площина симетрії, але немає поздовжніх площин симетрії. Північний і південний полюси магнітного поля  $H$  переходять один до одного за допомогою операції симетрії, властивій самому полю. Полюси ж електричного поля не переходять один до одного ні за ніякими операціями симетрії.

Фізичну суть різної симетрії магнітного й електричного полів відображено у рівняннях Максвелла. Для полярного вектора електричної індукції  $D$ :  $\operatorname{div} D = \rho$ , де  $\rho$  – об’ємна густина заряду, а для аксіального вектора індукції  $B$  магнітного поля  $\operatorname{div} B = 0$  (магнітні заряди не існують). Ці два рівняння математично виражають той факт, що силові лінії електричного поля не замкнуті, оскільки наявні позитивні і негативні заряди, на яких починається і закінчується полярний вектор  $E$ . Навпаки, силові лінії магнітного поля замкнуті через дзеркальну однаковість полюсів магніту і відсутність магнітних зарядів.

Аксіальним вектором є також векторний добуток векторів  $[A \times B]$ , який змінює знак у разі переходу від правої системи координат до лівої (і навпаки) або зі зміною порядку векторів.

До групи  $\infty 2$  включено вісь симетрії нескінченного порядку й нескінченну кількість поперечних осей 2. На рис. 1.21 цю групу було подано циліндром, кінці якого закручено у різні боки; в цій групі можливий енантіоморфізм. Позначення симетрії  $\infty 2$  показано на рис. 1.29, г. Вона характерна для обертання площин поляризації в анізотропному середовищі: незалежно від того, як спостерігається циліндр – знизу чи зверху – праве обертання залишається правим, ліве – лівим.

Група  $\infty/mmm$  відповідає згідно із симетрією нерухомому циліндрові (див. рис. 1.21) і позначається стрілкою з двома однаковими кінцями (рис. 1.29, д і е). До цієї групи входять такі елементи точкової симетрії: одна вісь нескінченного порядку, одна поперечна й нескінченна множина поздовжніх площин симетрії, нескінченна множина поздовжніх осей 2 та центр симетрії. Таку симетрію має одноосьове механічне напруження стискання або розтягування, яка є тензорною величиною. Роль тензорів у фізиці твердого тіла розглянуто далі.

Симетрії групи  $\infty/\infty t$  відповідає симетрія звичайної кулі (див. рис. 1.21): є центр симетрії і нескінченна множина осей нескінченного порядку та площин

симетрії. Це симетрія тензорів нульового рангу, властива таким скалярним впливам, як гідростатичне стискання або однорідне нагрівання.

Група  $\infty/\infty$  містить нескінченну множину осей симетрії нескінченного порядку без площин і центра симетрії. На рис. 1.21 її було подано своєрідною кулею, усі діаметри якої закручені по правому або лівому гвинту відповідно до правої або лівої енантіоморфної форми. Таку симетрію має обертання площини поляризації в ізотропному середовищі.

Тридцять дві точкові групи симетрії кристалічних багатогранників – це підгрупи семи граничних груп, як це й наведено у табл. 1.3.

### 1.5. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами

Характерні ознаки фізичних властивостей кристалів – це їх анізотропія і симетрія. Властивості анізотропних кристалів, на відміну від ізотропних, виявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала можуть змінювати умови динамічної рівноваги його частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже й його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі енергії й інформації різних видів.

**Принцип Неймана.** Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією сформулював Нейман: *симетрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури*. Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

До конкретних (експериментальних) ситуацій принцип Неймана застосував П. Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і окремо для впливу. Тобто у системі *кристал – вплив* залишаються тільки їх *загальні* елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути випадок накладання двох симетричних фігур одна на одну: за цих обставин створюється фігура, що має тільки ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур.

Отже, поняття симетрії розширюється. Симетрію розглядають як стан простору, характерний для середовища, у якому відбуваються ті чи інші явища. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати:

- стан та будову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);
- рух затравки зростаючого кристала відносно середовища, що його формує (або рух середовища відносно зростаючого кристала);
- вплив на вирощуваний кристал інших фізичних чинників.

Форма вирощеного кристала зберігає тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії кристала зовні зникає. Тобто зберігаються тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з елементами симетрії середовища. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації. Тому різним умовам кристалізації відповідають різні власні форми кристала. За надто відмінних фізико-хімічних умов мінерали одного й того самого хімічного складу кристалізуються у різні структури (явище *поліморфізму*). Такими є, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, вуглецеві нанотрубки і т. ін.

Застосовуючи принцип Кюрі, особливого значення надають *зниклим елементам* власної симетрії певного об'єкта. Така «зникла» симетрія називається *дисиметрією*. За цією концепцією для передбачення нових явищ дисиметрія більш істотна, ніж сама симетрія. А.В. Шубников навів такий показовий приклад застосування законів кристалофізики для обґрунтування *піроелектричних* точкових груп симетрії: «Візьмемо, наприклад, кристал турмаліну, що, як відомо, має симетрію  $3m$  (одна вісь третього порядку і три пересічні по ній поздовжні площини симетрії  $m$ ). Відомо також, що турмалін за рівномірного нагрівання електрично поляризується, тобто в ньому виникає однорідне електричне поле, спрямоване вздовж осі 3 (піроелектричний ефект). Однорідне електричне поле у кожній своїй точці має симетрію  $\infty m$ . У розглянутому прикладі середовище, у якому виникає піроефект, – це турмалін. Однак турмалін не єдине середовище, що має цю властивість: піроефект можливий також і в інших середовищах (кристалах і текстурах), якщо за симетрією вони належать або до групи  $\infty m$ , або до однієї з десяти підгруп: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $2m$ ,  $3m$ ,  $4m$ ,  $6m$  цієї групи «максимальної симетрії». Десять полярних груп кристалів, у яких можливий піроефект, так і називають – «піроелектричні групи».

Загальною властивістю всіх цих груп є те, що в них «немає» таких елементів симетрії, як *центр симетрії*, *поперечні площини симетрії*

(прості та дзеркальні) і нескінченна множина осей симетрії, розміщених перпендикулярно і навкоси відносно існуючої осі. Сукупність цих відсутніх елементів симетрії і є тим, що Кюрі визначив як дисиметрію. Отже, можна стверджувати, що піроефект можливий у всіх середовищах, що мають зазначену дисиметрію.

Магнітні явища також не можна спостерігати у всіх точкових групах кристалів. Характеристична симетрія магнітного поля:  $\infty/m$ . Тому кристали зі спонтанною намагніченістю мають за своєю точковою симетрією бути підгрупами груп характеристичної симетрії: 1, 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ ,  $6/m$ ,  $4/m$ ,  $2/m$ ,  $1/m$ .

Одним з яскравих прикладів виявлення нових властивостей кристалів за дисиметрії є термоп'єзоелектричний ефект: поява піроелектричних властивостей у неполярних ацентричних кристалах у разі анізотропного обмеження деформацій. Часткове обмеження деформацій у 10 класах кристалів – «істинних п'єзоелектриках» – призводить до зниження симетрії електротеплового відгуку за рахунок анізотропії механічного впливу.

Ще один приклад дисиметрії, застосовуваний у техніці, це електроіндукований п'єзоефект. Без електричного поля сегнетоелектрична кераміка центросиметрична і не має п'єзоефекту. Однак прикладене поле (вектор) індукує у кераміці полярну вісь і, отже, індукує п'єзоелектричний відгук. У кераміці під дією зовнішнього поля зникає «сферична симетрія» властивостей. У разі досить великої діелектричної проникності діелектрика (наприклад, сегнетоелектрик із розмитим фазовим переходом) електроіндукований п'єзоефект може бути рекордно великим.

Характерні приклади виявлення дисиметрії – ефекти, використовувані у недавно розроблених композитних п'єзоелементах типу «*Cymbal*» і «*Moonie*». П'єзоелектричні пластинки в цих елементах жорстко з'єднуються по краях із твердим металом, що перешкоджає виявленню поперечних п'єзодеформацій. У результаті в кілька разів зростає поздовжній п'єзоефект.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть бути у ньому. Однак умови симетрії, які впливають з основного закону кристалофізики, через свою «абстрактну» природу вважаються тільки необхідними, але не достатніми для реалізації того чи того фізичного явища.

Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується в кристалах кубічної точкової симетрії 432, що, як видно з табл. 1.4, належить до точкових груп, що не мають центра симетрії. При цьому, втім, не

враховується той факт, що в кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина  $\bar{P}$ , що не виключає наявності у цій групі центра симетрії. Такий елемент симетрії, як інверсна площина  $\bar{P}$ , можна визначити і як точковий, і як трансляційний елемент симетрії. В останньому випадку він визначає переміщення елементарної комірки по гвинтових осях другого порядку, коли вона перед черговою заданою трансляцією повертається на  $180^\circ$ , визначаючи нейтрально полярні напрями в кристалі. Урахувати всі елементи симетрії властивої цій точковій групі можна тільки виходячи з аналізу повної симетрії кристала, зокрема й трансляційної.

«Керування» властивостями кристалів використовують у техніці. Кристали з великим дисиметричним потенціалом досить чутливі до керуючих впливів і називаються *активними*. Такі активні діелектрики можуть перетворювати теплову й механічну енергію в електричну (і навпаки) безпосередньо в структурі твердого тіла.

Вважають, що поняття дисиметрії можна поглибити й уточнити. Про це свідчать дослідження в галузі еволюції біологічних об'єктів (наприклад, форм деяких раковин). Поряд зі зміною їх симетрії спостерігається «перетворення» зниклих елементів класичної симетрії в елементи *криволінійної* симетрії. Теорія переходу від прямолінійних осей і площин симетрії до елементів криволінійної симетрії (гомології) у природних тілах організмів, кристалів, геологічних об'єктів дозволяє ученим висунути узагальнюючий принцип збереження симетрії в широкому її розумінні.

**Кристалографічна та кристалофізична установки кристала.** Для дослідження зв'язку між властивостями і симетрією кристала потрібне співвіднесення орієнтації вирізаних з монокристала пластинок, брусків або дисків з елементами симетрії кристала. Таку операцію виконують за допомогою *установлення кристала*, обумовленого правилами вибору системи координат відносно елементів симетрії кристала. Зазвичай використовують дві установки – *кристалографічну* (застосовується у кристалографії та для дослідження електронних спектрів у фізиці напівпровідників і металів) та *кристалофізичну* (використовується у кристалофізиці й фізиці діелектриків).

У кристалографічній установці осі координат вибираються паралельно напрямам трансляцій просторової решітки. При цьому осі кристалографічної системи координат можуть і не бути взаємно перпендикулярними – для кристалів, що належать до триклинної, моноклінної, ромбоєдричної або гексагональної сингоній.

Таблиця 1.4.

## Точкові групи симетрії кристалів

Елементи симетрії	Міжнародне позначення	Сингонії
1 $C$	$\bar{1}$	Триклинна
2 $m$ $2, m, C$	2 $m$ $2/m$	Моноклінна
$2^3$ $2, m^2$ $2^3, m^3, C$	222 $mm2$ $mmm$	Ромбічна
4 $4, 2^4$ $4, m, C$ $4, m^4$ $4, 2^4, m^5, C$ $\bar{4},$ $\bar{4}, 2^2, m^2$	4 42 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $4 \bar{2} m$	Тетрагональна
3 $3, 2^3$ $3, m^3$ $\bar{3}$ $\bar{3}, 2^3, m^3, C$ 6 $3, m (\bar{6})$ $3, 2^3, m^4$ $6, 2^6$ $6, m, C$ $6, m^6$ $6, 2^6, m^7, C$	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ 6 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	Тригональна       Гексагональна
$2^3, 3^4$ $2^3, \bar{3}^4, m^3, C$ $\bar{4}^3, 3^4, m^6$ $4^3, 3^4, 2^6$ $4^3, \bar{3}^4, 2^6, m^9, C$	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$	Кубічна

Поряд із кристалофізичною системою координат, яка не для всіх класів кристалів ортогональна, для опису фізичних властивостей кристалів вибирають *ортогональну* кристалофізичну систему координат, осі якої позначають або через  $X$ ,  $Y$  і  $Z$ , або відповідно: 1, 2 і 3. При цьому за осі координат вибирають або осі симетрії, або нормалі до площин симетрії.

Наприклад, для *моноклінної* сингонії (табл. 1.4) вісь  $Y$  орієнтують по єдиній осі другого порядку, або ж напрямляють перпендикулярно до

єдиної площини симетрії. Інші дві осі ( $X$  та  $Z$ ) вибирають довільно – за «прив'язкою» до найбільш розвинutih граней або ребер кристала.

У ромбічній системі кристалофізичні осі спрямовуються по осях другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії  $m$ . При цьому в класі  $mm2$  вісь симетрії визначають як вісь  $Z$ .

Для кристалів тетрагональної сингонії віссю  $Z$  служить вісь четвертого порядку. Осі  $X$  і  $Y$  у всіх точкових класах симетрії цієї сингонії (за винятком  $4$ ,  $\bar{4}$  і  $4/m$ , де її обирають довільно) орієнтуються уздовж осей другого порядку або перпендикулярно до площин симетрії  $m$ .

У гексагональній системі вісь  $Z$  орієнтується уздовж осі симетрії найбільшого порядку. У класах  $3m$  і  $\bar{6}m2$  вісь  $X$  напрямлена перпендикулярно до площини симетрії, а вісь  $Y$  – уздовж площини  $m$ . У класах  $3$ ,  $\bar{3}$ ,  $6$ ,  $\bar{6}$  і  $6/m$  осі  $X$  і  $Y$  обирають довільно, а в інших класах симетрії, що належать до цієї системи, ці осі обирають уздовж осей другого порядку, за винятком класу  $32$ , де вісь  $Y$  спрямовують перпендикулярно до  $m$ .

У кубічних кристалах за вісь  $Z$  беруть або вісь  $2$  (клас  $23$  і  $m\bar{3}$ ), або осі  $4$  і  $\bar{4}$  (інші класи). Вісь  $X$  і  $Y$  орієнтують уздовж осей симетрії. Важливо відзначити, що у всіх випадках осі  $X$  і  $Y$  обирають так, щоб утворювалася права система координат.

Для просторових решіток будь-якої симетрії як масштаб (одиничних відрізків) беруть цілі числа, кратні розмірам елементарної комірки ( $a_1, a_2, a_3$ ). Координати будь-якої точки кристала однозначно задаються символом напрямку.

Кристалографічним напрямом називають напрям прямої, що проходить принаймні через два вузли решітки. Один з цих вузлів можна взяти як початок координат  $[000]$ . Кристалографічний напрям  $r$  (ряд вузлів ґратки) цілком визначають розташованим на ньому вузлом, найближчим до початку координат, і позначають символом  $[mnp]$ , де  $m, n, p$  – індекси Міллера. При цьому вектор  $R$ , що збігається з цим напрямом, можна записати як

$$R = ma_1 + na_2 + pa_3.$$

Незалежно від кутів між осями координат кристалографічні осі координат мають такі індекси Міллера: вісь  $X$  –  $[100]$ , вісь  $Y$  –  $[010]$ , вісь  $Z$  –  $[001]$ . Індеси осей записують у квадратних дужках, рис. 1.30.

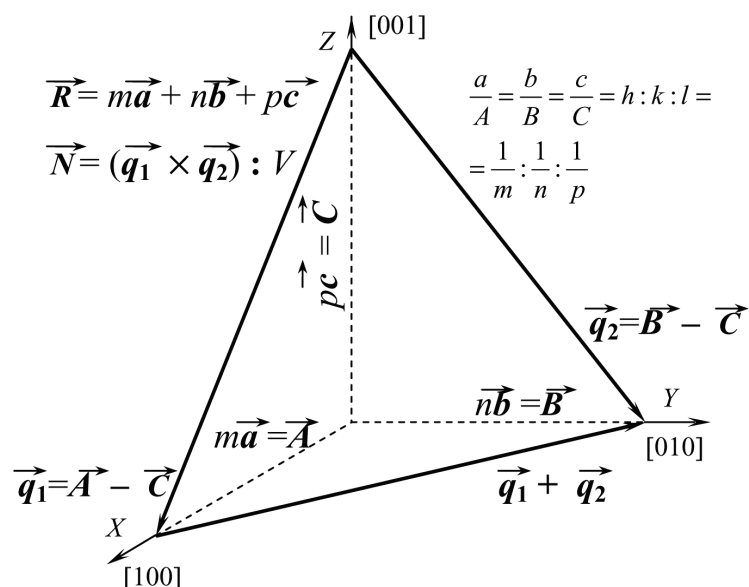


Рис. 1.30. До пояснення символу площини

Положення (орієнтацію) будь-якої грані кристала можна визначити, використовуючи відношення одиничних відрізків  $a$ ,  $b$ ,  $c$  до відрізків  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , що відсікаються на осях цієї гранню. Сукупність відношень  $a/A$ ,  $b/B$  і  $c/C$  завжди можна виразити відношенням цілих чисел  $a/A : b/B : c/C = h : k : l$ . Ці три числа –  $h$ ,  $k$  і  $l$  – визначають положення будь-якої грані кристала, їх зазвичай називають *індексами Міллера граней* і записують у круглих дужках  $(hkl)$ . Наприклад, площину, перпендикулярну до просторової діагоналі куба, позначають символом  $(111)$ . За такого опису грань кристала визначають положенням одиничної нормалі  $\mathbf{n}$  до неї, причому набір індексів Міллера являє собою компоненти вектора нормалі  $\mathbf{N}$  до цієї грані щодо базису оберненої ґратки кристала  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  і  $\mathbf{b}_3$ , названого також *взаємним базисом*, тобто

$$\mathbf{N} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3,$$

оскільки  $n_1 : n_2 : n_3 = A : B : C = 1/a : 1/b : 1/c$ .

Рисунок 1.31 демонструє основні кристалографічні напрямки на прикладі кубічної решітки.

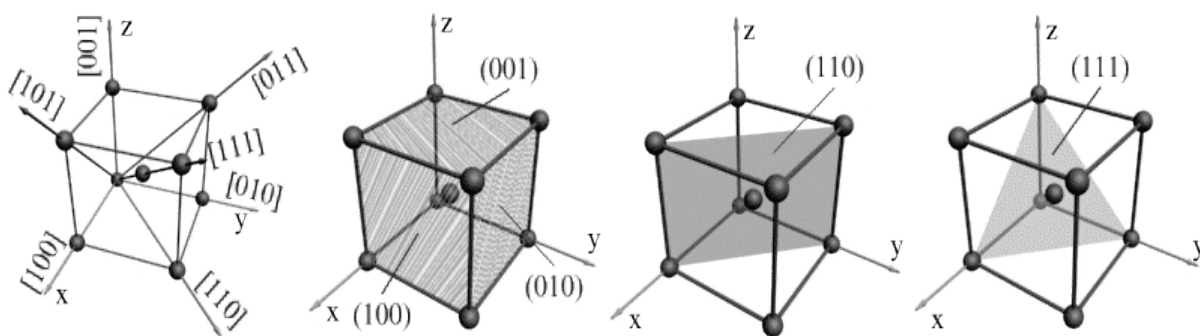


Рис. 1.31. Позначення основних кристалографічних напрямків і площин



**Обернена решітка.** Поняття «обернена решітка» було введено Гіббсом. Уявлення про обернену решітку використовують для розв'язання задач, пов'язаних із хвильовими процесами в кристалах, наприклад, для експериментального дослідження кристалічної структури рентгено-графічним, нейтронографічним або електроннографічним методами. Обернену решітку широко використовують у фізиці напівпровідників і металів для опису руху електрона в періодичній структурі. У такому випадку вводиться поняття про *зони Бріллюена*.

Якщо звичайну «пряму» решітку побудовано на векторах трансляцій  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , то осі оберненої до неї решітки  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  визначаються як векторні добутки:

$$\mathbf{b}_1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \mathbf{b}_2 = [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1], \mathbf{b}_3 = [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2].$$

Можна задавати обернену решітку й скалярними добутками:

$$(\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1) = (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2) = (\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_3) = 1,$$

$$\text{і } (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_3) = (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_3) = (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_1) = (\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_2) = (\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_1) = 0,$$

оскільки  $\mathbf{b}_1 \perp \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_1 \perp \mathbf{a}_3, \mathbf{b}_2 \perp \mathbf{a}_3, \mathbf{b}_2 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{b}_3 \perp \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_3 \perp \mathbf{a}_1$ .

Отже, за абсолютною величиною вектори  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  обернено пропорційні міжплощинним відстаням прямої решітки:

$$|\vec{b}_1| = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}; \quad |\vec{b}_2| = \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}; \quad |\vec{b}_3| = \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}.$$

Пряма й обернена решітки взаємно сполучені, тобто решітка, побудована на векторах  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , обернена відносно решітки  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , коли

$$|b_1| = (a_2 a_3 \sin \alpha) / V, \quad |b_2| = (a_3 a_1 \sin \beta) / V, \quad |b_3| = (a_1 a_2 \sin \gamma) / V,$$

причому:

$$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma;$$

$$\cos \beta^* = (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) / \sin \alpha \sin \gamma;$$

$$\cos \gamma^* = (\cos \alpha \cos \beta - \cos \alpha) / \sin \alpha \sin \beta,$$

де  $V$  – об'єм елементарної комірки прямої решітки;  $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  – кути між осями оберненої решітки.

У кристалофізиці дуже важливі правила установлення, тобто правила орієнтації елементів симетрії уздовж визначених осей координат, оскільки від цього залежить однозначність визначення символів напрямку і грані в кристалі.

На вибір додатних напрямів осей у кристалах накладаються певні умови. Так, для вивчення електричних властивостей піроелектричних кристалів за додатний напрям осі, що збігається з полярною віссю, вибирають той, з боку якого в разі нагрівання з'являються позитивні електричні заряди. Наприклад, у кубічній системі площину з нормаллю  $(4, -2, 1)$  – з кристалографічного погляду площину, що відтинає відрізки  $(1, -2, 4)$  на осях куба – називають площиною  $(4, -2, 1)$ . Коми випускають і, щоб не було плутанини, записують  $\bar{n}$  замість  $-n$ , одержуючи простіше позначення  $(4 \bar{2} 1)$ . Деякі приклади площин для кубічних кристалів були показані на рис. 1.20.

Аналогічні позначення використовують для прямої решітки, але щоб уникнути плутанини з індексами Міллера (для напрямів в оберненій решітці), застосовують квадратні, а не круглі дужки. Так, просторова діагональ простої кубічної решітки має напрям  $[111]$ , а в загальному випадку радіус-вектор  $R = ma_1 + na_2 + pa_3$  – напрям  $[mnp]$  відносно початку відліку.

Деякі позначення вказують не тільки одну сім'ю атомних площин, а й ті сім'ї атомних площин, що еквівалентні їм через симетрію кристала. Наприклад, у кубічному кристалі площини  $(100)$ ,  $(010)$  і  $(001)$  еквівалентні. У сукупності їх позначають як площини  $\{100\}$ . У загальному випадку для позначення площин  $(hkl)$  і всіх інших еквівалентних їм площин, виходячи із симетрії кристала, використовують символ  $\{hkl\}$ . Подібне правило застосовують і до напрямів: напрями  $[100]$ ,  $[010]$   $[001]$   $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[00\bar{1}]$  у кубічному кристалі називають напрямками  $\langle 111 \rangle$ .

Поняття «обернена решітка» в кристалографії введено переважно для опису періодичного розподілу відбивної здатності кристала відносно рентгенівських променів. Відбиття рентгенівських променів від площин структури кристала описується формулою Вульфа–Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

де  $d$  – міжплощинна відстань для сім'ї паралельних площин відбиття;  $\theta$  – кут, додатковий до кута падіння (або до кута відбиття, відраховується від атомної площини);  $n$  – ціле число, яке характеризує порядок дифракційного спектра;  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання.

З умов Вульфа–Брегга випливає, що за постійної  $\lambda$  великій  $d$  відповідає малий кут  $\theta$ , тобто чим більша міжплощинна відстань, тим ближче напрям відбитих променів до напрямку падаючого пучка. Відбиття рентгенівських променів від нескінченно протяжних ідеальних кристалів мають бути точковими.

Існують три решітки Браве всіх видів кубічної симетрії: примітивна, об'ємноцентрована і гранецентрована (табл. 1.1).

Вузли примітивної кубічної решітки у вершинах кутів куба відповідають атомам, іонам, молекулам або будь-яку повторюваній структурній одиниці. Три типи площин відбиття показано на рис. 1.31. Відбиття від цих площин відбувається за найменших кутів від усіх можливих площин кубічного кристала, оскільки площини з великими значеннями індексів розміщуються ближче одна до одної. Кут  $\theta$  має більше значення відповідно до формули Вульфа–Брегга.

Відстань кубічного кристала між площинами з індексами  $h$ ,  $k$  і  $l$  задається рівнянням:

$$d = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{0.5},$$

де  $a$  – довжина ребра елементарної комірки.

Формула Вульфа–Брегга випливає з умов дифракції хвиль на решітці, відомих з оптики. Відповідно до дифракційної теорії пучок паралельних променів, падаючи під кутом  $\varphi_0$  на систему щілин, що повторюються на відстані  $a$  одна від одної, демонструє дифракційні максимуми інтенсивності під кутом  $\varphi$ , що задовольняють умові

$$a(\cos\varphi - \cos\varphi_0) = m\lambda,$$

або у векторній формі

$$(a \cdot (s - s_0)) = m\lambda,$$

де  $s$  – одиничний вектор у напрямі відбитого променя;  $s_0$  – одиничний вектор у напрямі падаючого променя;  $m$  – порядок спектра.

У випадку дифракції на тривимірній дифракційній решітці з параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  мають бути дотримані три умови Лауе:

$$a(\cos\varphi - \cos\varphi_0) = m\lambda \text{ або } (a \cdot (s - s_0)) = m\lambda;$$

$$b(\cos\psi - \cos\psi_0) = p\lambda \text{ або } (b \cdot (s - s_0)) = p\lambda;$$

$$c(\cos\xi - \cos\xi_0) = q\lambda \text{ або } (c \cdot (s - s_0)) = q\lambda.$$

Трьома цілими числами  $m$ ,  $p$ ,  $q$  визначається порядок спектру. Вектор  $(s - s_0)$  спрямований по нормалі до площини відбиття  $(h \ k \ l)$ . У цьому можна переконатися, віднімаючи перше рівняння від другого:

$$((a/m - b/p)(s - s_0)) = 0.$$

Оскільки скалярний добуток цих двох векторів дорівнює нулю, то вектор  $(s - s_0)$  є перпендикулярним до векторів  $a$  і  $b$ . Віднімаючи друге рівняння з третього, легко переконатися в його перпендикулярності  $c$ . Можна показати, що  $(s - s_0)$  – вектор оберненої ґратки для площин  $(h \ k \ l)$ . Отже, дифрагований промінь уздовж напрямку  $[mpq]$  з порядком відбиття  $n$  характеризується умовами:  $m = nh$ ,  $p = nk$ ,  $q = nl$ .

Для введення поняття «зона Бріллюена» рівняння Вульфа–Брегга записують у вигляді  $(k + G)^2 = k^2$ , або  $2(kG) + G^2 = 0$ , де  $k$  – хвильовий вектор, причому  $|k| = 2\pi/\lambda$ ;  $G = 2\pi(hb_1 + kb_2 + lb_3)$  – вектор оберненої ґратки, помножений на  $2\pi$ .

## 1.6. Основні кристалічні структури

У кристалічних структурах із кожним структурним вузлом «зв'язується» деяка група атомів – *базис*. Це – сукупність координат вузлів, що входять в елементарну комірку, і тому всю кристалічну структуру можна отримати, повторюючи вузли базису сукупністю трансляцій. Всі атоми, що входять у кожен базис, мають бути ідентичними за складом, розміщенням і орієнтацією.

Важливим параметром структури є *координаційне число* (к.ч.). Для даного атома (іона) це число найближчих однотипних сусідніх атомів (іонів) у кристалічній структурі. Якщо центри цих найближчих атомів або іонів подумки з'єднати один з одним прямими лініями, то у загальному випадку виходить *координаційний багатогранник*. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться у центрі цього багатогранника (рис. 1.32). Координаційний багатогранник ніяк не пов'язаний зі зовнішньою формою кристала і не відповідає їй.

Розмір структурної одиниці (атом, молекула, іон) залежить від особливостей структури. Однак для розгляду різних кристалічних структур важливо порівняти розміри (радіуси) структурних елементів. Почасти вживається термін *атомний радіус*, однак треба зазначити, що ізольований атом не має певного радіуса, тому що його електронна хмара простягається

на нескінченно велику відстань від ядра атома, хоч і стає дуже дифузною вже на відстані у декілька ангстрем. Єдиним значенням атомного радіусу, яке має певний сенс, є радіус зовнішньої *борівської орбіти*, або радіус максимальної ймовірності перебування електрона.

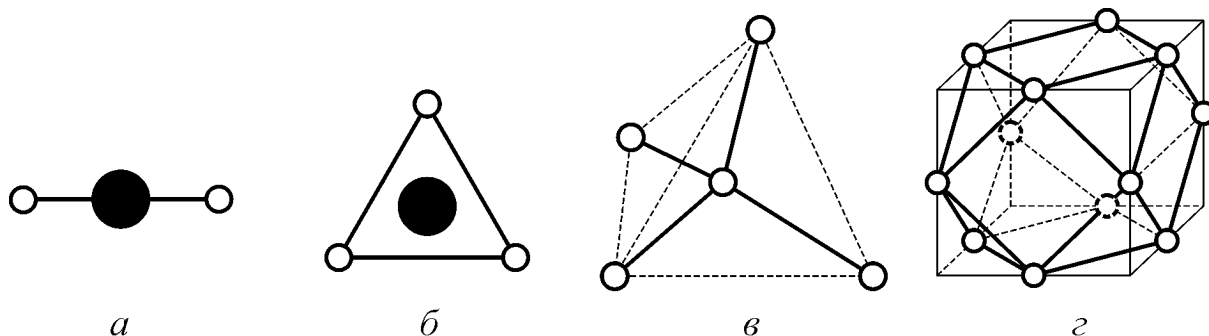


Рис. 1.32. Координаційні багатогранники: а – гантель, к.ч. = 2; б – трикутник, к.ч. = 3; в – тетраедр, к.ч. = 4; г – кубookтаедр, к.ч. = 12

У разі **металів** можна було б визначити металеві радіуси іонів, поділивши навпіл міжатомні відстані у кристалічній структурі того чи іншого чистого металу. Насправді ж у структурних дослідженнях для атомів металу відомі три головних типи радіусів: іонний ( $r_i$ ), металевий ( $r_m$ ) та ковалентний ( $r_k$ ). Наприклад, для натрію  $r_i = 0,95$ ,  $r_m = 1,57$  і  $r_k = 1,59$ . Видно, що ковалентні і металеві радіуси дуже близькі, що і слід було б очікувати для металів, тому що *металевий зв'язок споріднений ковалентному*. Однак іони металів менші за розмірами, оскільки у цьому випадку зовнішні електрони видалені, а ті електрони, що залишилися, вже розташовані на *внутрішніх квантових рівнях* із електронним хмарою, наближеною до ядра.

Для всіх **неметалів** можна вибрати три радіуси: іонний ( $r_i$ ), ковалентний ( $r_k$ ) і Ван-дер-ваальсовий ( $r_v$ ). Слід зазначити, що як правило ковалентні радіуси набагато менші за іонні та Ван-дер-ваальсові. Наприклад, для кисню  $r_k = 0,66$ ,  $r_i = 1,40$  і  $r_v = 1,40$ .

Це можна пояснити наступним чином. Припустимо, що радіус атома визначається за положенням максимуму кривої радіального розподілу електронної щільності. Коли до атома додається електрон і створюється аніон, то максимум зміщується на більшу відстань – за рахунок збільшення числа зовнішніх електронів, а також за рахунок екранування, що зростає за відсутністю будь-яких змін у заряді ядра. Тому крива радіального розподілу електронної густини зрушиться у бік більшого радіуса. В іонному кристалі оболонки аніона і катіона вже заповнені спареними електронами і перекривання таких оболонок незначне. Але у ковалентному

стані оболонки, що зайняті одиночними електронами, перекриваються настільки, наскільки це можливо, і це *взаємопроникнення орбіт* повинно викликати помітне скорочення розміру атома.

Ван-дер-ваальсові радіуси, як і слід було очікувати, дуже близькі до іонних. У разі Ван-дер-ваальсового зв'язку, так само як і для іонного, стикаються *заповнені* електронні оболонки. У результаті незначного перекривання останніх міжатомні відстані набувають великих значень.

Під час розгляду складних структур необхідно враховувати:

1. В іонних структурах *кількість* аніонів, що оточують катіон, може бути визначена за співвідношенням радіусів. Зі збільшенням ковалентності структури координація атомів визначається відповідними гібридними орбітами, і координаційне число може виявитися менше того, яке слід було б очікувати з іонної моделі.

2. Коли є вибір між «іонною» і «шаруватою» структурами, то для ковалентних сполук останній віддається перевага, особливо за умов низької температури. Якщо ж присутні гідроксильні групи, то їх водневі зв'язки також прагнуть стабілізувати шарувату структуру.

3. У складних структурах заряди, що приписуються атомам у припущенні іонної моделі, прагнуть до компенсації (насичення) у межах найближчого оточення.

4. Якщо дозволяє стехіометрія, то багатовалентні катіони розташовуються якомога далі один від одного, причому кожен аніон безпосередньо пов'язується тільки з одним катіоном.

5. Катіони прагнуть до максимального взаємного видалення з утворенням лінійних містків через аніон, або, іншими словами, вони об'єднуються тільки вершинами, що оточують їх аніонні угруповання. Цей ефект найбільш характерний для багатовалентних катіонів з малим радіусом.

Далі подаються приклади деяких типових структур хімічних елементів та бінарних сполук у твердих тілах.

**Типові структури металів.** В основі ранніх уявлень про структуру металів лежала модель про «газ вільних електронів». Відповідно до цієї моделі передбачається, що у металах атоми іонізовані і катіони упаковані у середовищі вільних електронів. За допомогою цієї моделі (з вільними електронами і ненаправленими зв'язками) легко пояснити як високу електропровідність, так і пластичність металів. Що стосується структури,

то електронний газ займає невеликий об'єм (радіус вільного електрона оцінюється у  $10^{-13}$  см), і тому іони металів утворюють найщільнішу упаковку.

Структурний тип міді відповідає найбільш щільній тришаровій упаковці однакових куль і характеризується *гранецентрованим кубічним* (ГЦК) елементарним осередком, рис. 1.33, а.

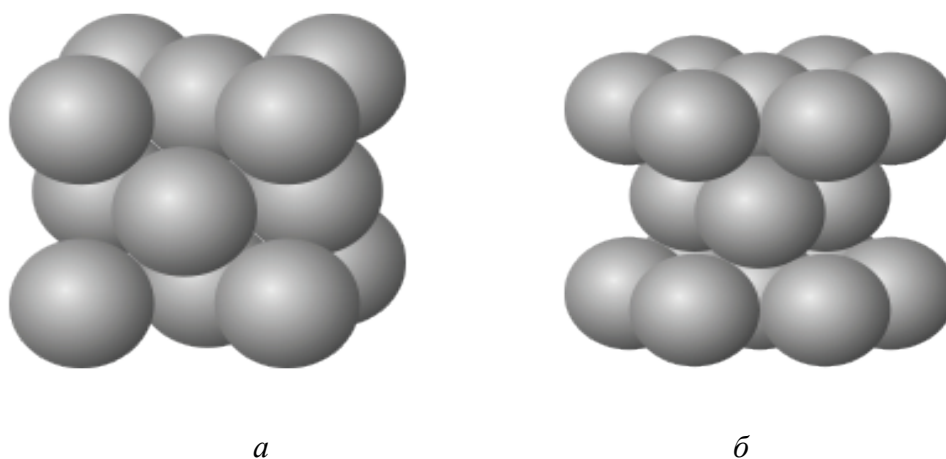


Рис. 1.33. Розташування іонів у структурі міді (а) і магнію (б)

У кубічній елементарній комірці міститься 4 атоми, координаційне число 12, координаційний многогранник – кубооктаедр. Цей тип структури є одним з основних структурних типів для простих металів (золото, срібло, нікель, алюміній та інші), а також для благородних газів у твердому стані (Ne, Ar, Kr, Xe). Кулі, показані на рис. 1.33, насправді не є твердими – таким чином у кристалографії моделюються зовнішні електронні оболонки іонів, атомів чи молекул. Ці електронні оболонки можна уявляти як «хмари» електронів, що є пружними і здатні почасти проникати одна в одну. Моделювання атомів як «твердих кульок» – зручний метод для опису кристалічних структур.

Структурний тип магнію – також один з основних структурних типів для простих речовин – металів, рис. 1.33, б. Розташування атомів у структурному типі магнію відповідає *гексагональній* (двошаровій) найбільш щільній упаковці. Всі атоми тут однотипні, координаційне число 12. В ідеальних щільно упакованих гексагональних металах відношення висоти елементарної комірки  $c$  до відстані між сусідніми атомами  $a$ , тобто  $c/a$  дорівнює 1,633, хоч самі параметри  $c$  і  $a$  для різних металів різні. Структурний тип магнію характерний для багатьох металів: Be, Cd, Mg, Ni, Zn і та ін.

Структура  $\alpha$ -вольфраму – це об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) структура. В елементарній комірці міститься два атоми, координаційне число 8, координаційний многогранник – куб. Структуру такого типу мають метали Ва, Сг,  $\alpha$ -Fe, К, Li, Мо, Na та інші.

**Основні структури напівпровідників.** Структура алмазу, що була раніше схематично показана на рис. 1.8, більш детально, як базова, подана на рис. 1.34, а. Ця структура характеризується тим, що в ній атоми займають вузли двох гранецентрованих комірок, які вкладені одна в одну зі зміщенням на  $1/4$  вздовж діагоналі куба елементарної комірки.

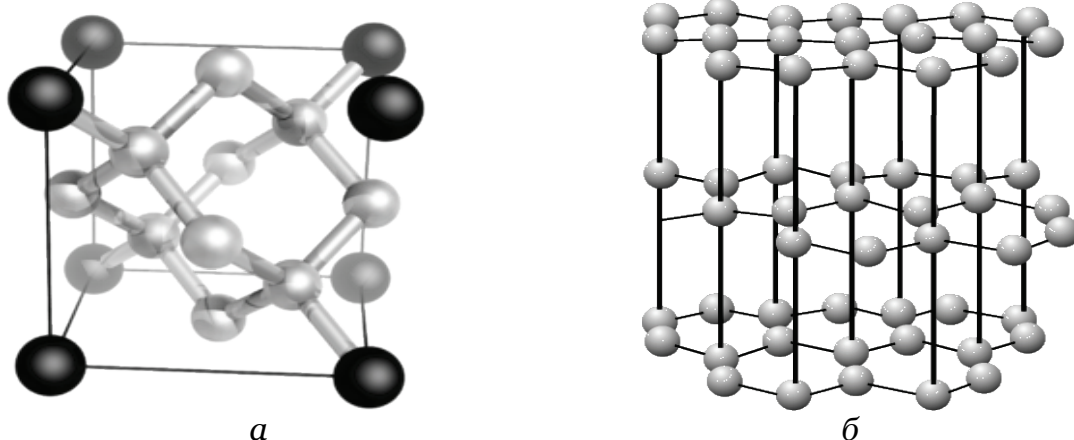


Рис. 1.34. Структури типу алмазу (а) і графіту (б)

Структура алмазу характерна для речовин, у яких відбувається  $sp^3$ -гібридизація атомних орбіталей. Кожен атом утворює чотири зв'язки із сусідніми. В елементарній комірці базової структурної комірки алмазу міститься 8 атомів, координаційне число 4, координаційний многогранник – правильний тетраедр. В алмазі немає щільної упаковки, хоч і є площини, упаковані щільніше, ніж інші.

Структурний тип алмазу мають також германій, кремній і сіре олово. Близькою до цієї структури є структура цинкової обманки – якщо дві підрешітки алмазу займають атоми різного сорту, як наприклад у кристалах ZnS, або у GaAs.

Структура графіту характеризується шаруватістю. В гексагональній модифікації (рис. 1.34, б) шари графіту розміщені так, що атоми третього шару містяться точно над атомами першого на відстані, значно більшої за відстань між атомами у шарі. В елементарній комірці міститься 4 атоми. Координаційне число 3, координаційний многогранник – рівносторонній трикутник із центральним атомом, що знаходиться трохи



вище або нижче від площини трикутника. Графіт подібно до інших шаруватих структур має кілька політипних модифікацій.

**Структура сфалериту і вюрциту.** Кристали сульфїду цинку (ZnS) кристалізуються у вигляді кубічної сфалеритної структури (яку ще називають структурою цинкової обманки) або у гексагональній структурі вюрциту. В обох структурах кожен іон цинку тетраедрично оточений іонами сірки, а кожен іон сірки оточений іонами цинку. Структуру слід розглядати як щільно упаковану з іонів сірки, у якій іони цинку займають половину тетраедричних пустот. Відповідно, структура сфалериту має кубічну упаковку і тим нагадує структуру алмазу (елементарна комірка містить чотири аніони сірки і чотири катіони цинку, координаційне число 4), а структура вюрциту має гексагональну упаковку, елементарну комірку якої схематично було показано на рис. 1.9, б. Координаційне число в обох структурах 4.

Структури сфалериту і вюрциту характерні для більшості напівпровідникових кристалів: AgI, AlP, GaP, GaAs, CdS, CdTe, CuI, CuF, HgS, HgSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO і та ін.

Є певні відмінності між напівпровідниками типу алмазу і металами. У з'єднаннях напівпровідників на кожний зв'язок доводиться по парі електронів, а самі електрони *локалізовані саме у цих зв'язках*. Метали ж характеризуються числом зв'язків, більшим, ніж кількість електронних пар, причому електрони *не локалізовані*, а «розмазані» по всій структурі. Проміжні типи зв'язків представлені іншими сполуками, які відносяться до різних напівпровідників і мають невелике число нелокалізованих електронів.

**Основні структури діелектриків.** *Структура кам'яної солі* (інакше – *галіту*, або хлориду натрію NaCl) подана на рис. 1.35. Аніони хлору утворюють кубічну гранецентровану щільно упаковану структуру, а катіони натрію заповнюють всі октаедричні пустоти. Елементарна комірка містить 4 іони натрію і 4 іони хлору, координаційне число 6, координаційні многогранники – показані на рисунку октаедри.

Структуру галіту мають лужно-галоїдні кристали (крім галогенідів цезію), деякі оксиди перехідних елементів (MnO, FeO та ін.), нітриди і карбіди перехідних груп Ti і V, галоїди срібла (AgCl, AgBr, AgF), сульфїди і селенїди свинцю, олова.

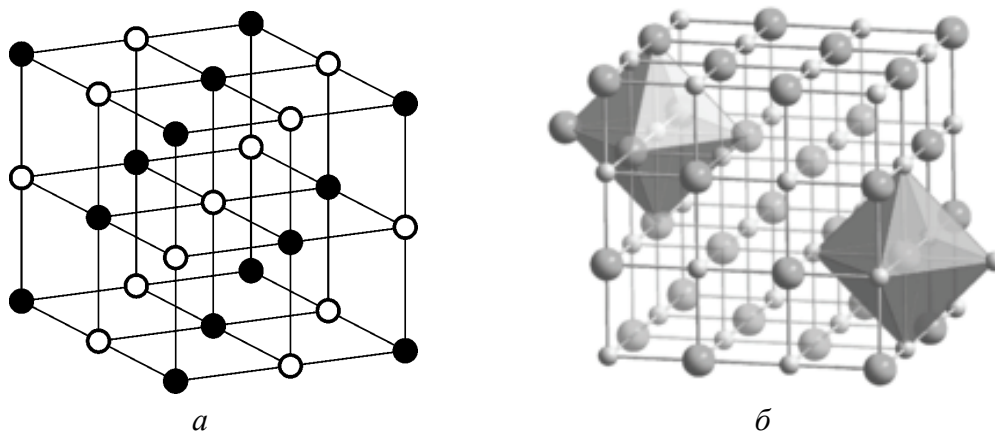


Рис. 1.35. Структура хлориду натрію: *a* – центри іонів, *б* – тетраедричне оточення іонів

**Структура хлористого цезію** характеризується тим, що аніони хлору займають вузли кубічної комірки, а катіони цезію – пустоти між ними. У з'єднанні CsCl радіус катіону  $\text{Cs}^+ = 1,69 \text{ \AA}$  та радіус аніону  $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$ . Менший іон  $\text{Cs}^+$  повинен визначати координаційне число. Відношення радіусів іонів дорівнює 0,93 і, отже, к.ч. повинно бути рівним 8, що й спостерігається насправді. Координаційні многогранники – куби, структура CsCl кубічна, об'ємноцентрована, рис. 1.36, *a*.

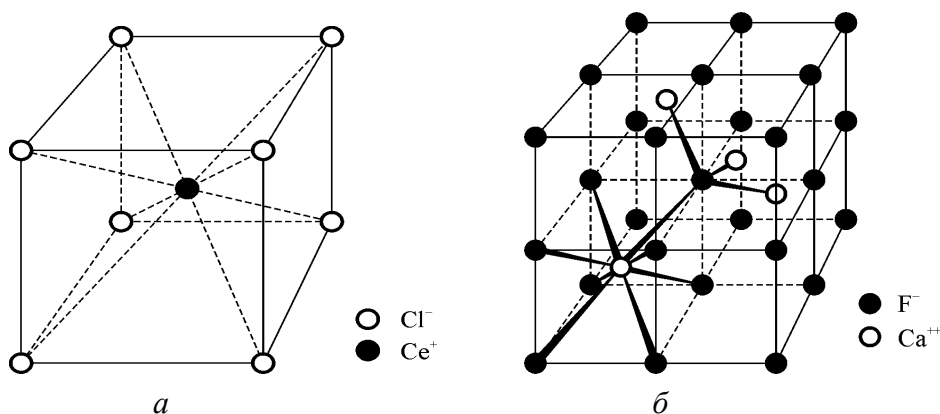


Рис. 1.36. Кубічні структури хлористого цезію (*a*) та флюориту (*б*)

Слід підкреслити, що ці (і багато інших) зображень кристалічних структур представляють тільки просторове розташування *центрів атомів* (середнє положення ядер). У разі графічного зображення структур видно великі порожнечі, насправді ж у будь-якій частині кристала присутні електронні хмари. Однак максимальна густина електронів досягається біля ядер або уздовж напрямків між сусідніми ядрами.

Структуру CsCl мають деякі лужно-галоїдні кристали ( $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{RbI}$ ,  $\text{TlCl}$ ) і деякі металічні сплави ( $\text{FeTi}$ ,  $\text{NiTi}$ ,  $\text{CdAg}$ ,  $\text{AgLi}$ ).

**Структура флюориту** ( $\text{CaF}_2$ ) характерна для деяких сполук типу  $\text{AB}_2$  (рис. 1.36, *б*). Умова збереження нейтральності призводить до того, що

координаційні числа катіона і аніона виявляються різними. Іон кальцію оточений вісьмома іонами фтору, кожен іон фтору оточений чотирма іонами кальцію; ці умови найбільш сприятливі для компенсації кулонівських сил взаємодії між частинками.

Сполуки, що кристалізуються в структурному типі флюориту:  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  і та ін.

**Структура рутилу** ( $\text{TiO}_2$ ). Радіус катіона  $\text{Ti}^{4+}$  дорівнює 0,68, а радіус аніона  $\text{O}^{2-}$  – 1,40 Å. Відношення радіусів складає 0,49, і тому навколо титану згруповано 6 аніонів кисню. Таким чином, кожен атом титану оточений октаедричною групою іонів кисню, а кожен іон кисню оточений трьома катіонами  $\text{Ti}^{4+}$ , що утворюють трикутник. Ця структура наведена на рис. 1.37, а.

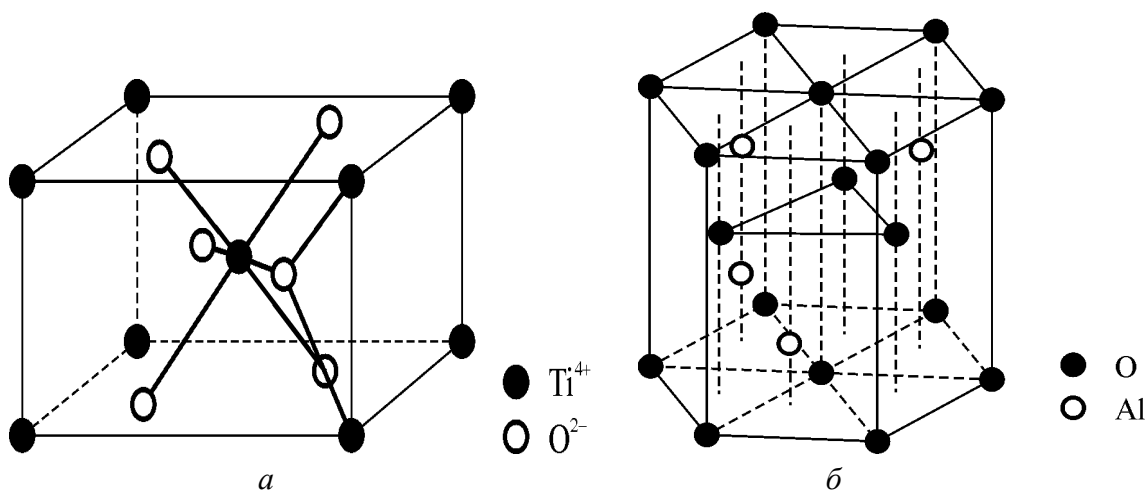


Рис. 1.37. Структури діелектриків: а – рутилу; б – корунду

До структурної групи рутилу належать:  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  і та ін.

**Структура корунду** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Цей структурний тип характерний для ряду полоторних окислів, таких, як  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

У корунді кожен атом алюмінію оточений спотвореним октаедричним угрупованням з атомів кисню. Відповідно до вимоги збереження нейтральності кожен атом кисню оточений тетраедричною групою з атомів алюмінію. Фрагмент структури корунду зображений на рис. 1.37, б. Атоми кисню утворюють гексагональну найщільнішу упаковку і структура по суті складається з шарів O і Al; одна третина можливих для Al місць залишається незайнятою.

Існують також і інші, менш стійкі форми  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що демонструє «гнучкість» можливих структур. Одна з модифікацій  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристалізується у структурному типі NaCl, але ця структура дефектна: з кожних трьох

катіонних місць одне залишається вільним. Інша модифікація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристалізується в структурному типі шпінелі.

**Структура шпінелі.** Багато оксидів із формулою  $\text{Me}_3\text{O}_4$  кристалізуються в структурному типі шпінелі. У цій структурі атоми кисню утворюють кубічну найщільнішу упаковку. Структура утворюється за умови з'єднання двох показаних на рис. 1.38 структурних одиниць. Фрагмент *a* відповідає іону металу в октаедричній координації, а фрагмент *б* – іони металу в тетраедричному оточенні. Наявні також вакантні позиції.

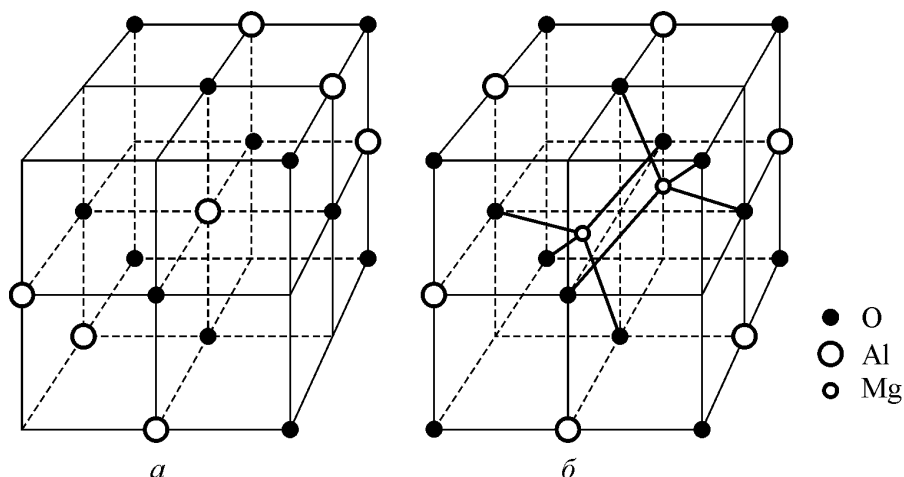


Рис. 1.38. Фрагменти структури шпінелі: *a* – октаедрична координація Al, *б* – тетраедрична координація Mg

Типовими представниками структури є шпінель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), герциніт ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) і хроміт ( $\text{FeCrO}_4$ ). Можна вважати, що всі вони складені одним двоховалентним катіоном, двома тривалентними катіонами і чотирма аніонами кисню. Структурна одиниця (осередок) містить 32 іона кисню, тобто у 8 разів більше того, що має формула. У цьому кисневому скелеті заповнені 8 з 64 можливих тетраедричних і 16 з 32 можливих октаедричних позицій катіонів. У деяких шпінелях тетраедричні положення займаються переважно двоховалентними іонами, тоді як в інших цієї тенденції не спостерігається.

**Структура перовськіту** ( $\text{CaTiO}_3$ ) характеризується ромбічною сингонією. Іони  $\text{Ca}^{2+}$  (координаційне число 12) знаходяться всередині кубооктаедричних порожнин каркасу, створеному октаедрами, які пов'язані один з одними вершинами, а іони  $\text{Ti}^{4+}$  знаходяться всередині октаедрів.

Структуру перовськіту утворюють багато сполук, що мають октаедричний іон. Типовими представниками є десятки сегнетоелектриків типу  $\text{BaTiO}_3$ , іодат калію ( $\text{KIO}_3$ ), а також фториди калію і нікелю ( $\text{KNiF}_3$ ).

Структура перовскиту наведена на рис. 1.39. На перший погляд вона у деякому відношенні подібна до структури хлориду цезію, але з однією важливою відзнакою. Кожен атом кисню у групі  $(\text{TiO}_6)^{8-}$  ділиться між двома атомами титану, причому зв'язки  $\text{Ti-O-Ti}$  лінійні. Тому можна вважати, що структура створюється з груп  $\text{TiO}_6$ , з'єднаних між собою вершинами. Іон  $\text{Ca}^{2+}$  знаходиться над центром кожної грані октаедричного угруповання.

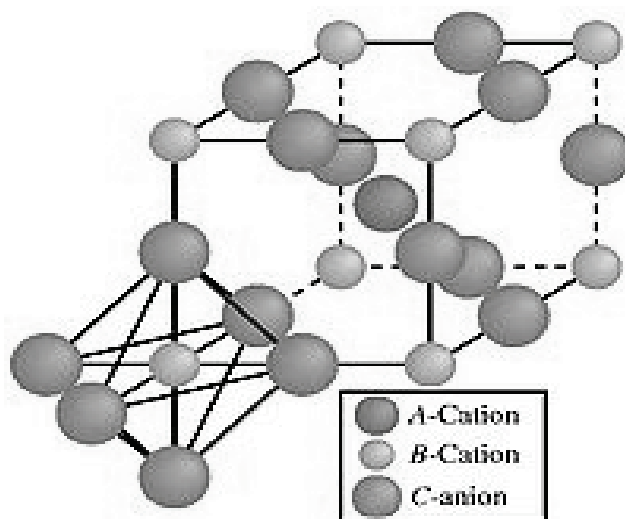


Рис. 1.39. Структура перовскіту

У разі іонної моделі ця структура повинна складатися з іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  та  $3\text{O}^{2-}$ . Структура в цілому забезпечує електронейтральність. Оскільки кожен атом титану віддає чотири електрона, то кожен з шести оточуючих титан іонів кисню набуває заряд  $4/6e$ . Так як кожен іон кисню пов'язаний з двома іонами титану, то в сумі він отримує від них  $8/6e$ . Але кожен кисень оточений також чотирма іонами кальцію, тобто саме від них він повинен отримати бракуючі  $4/6e$ , або по  $1/6e$  від кожного сусіда. Звідси й визначається координаційне число атомів кальцію: 12 (оскільки кожен кальцій втрачає два електрони, він повинен бути оточений 12 атомами кисню).

Взагалі компенсація зарядів у структурах повинна відбуватися у межах найближчого оточення. Тому не може бути кращою та структура, в якій зарядова компенсація могла б відбутися тільки на великих відстанях. Інакше кажучи, структурні одиниці не повинні мати залишкового заряду, а спарені електрони ковалентних зв'язків не переміщуються на великі відстані.

**Структури молекулярних кристалів.** Коли частинками, що створюють кристал, є цілі молекули, то вони пов'язуються у кристалі

міжмолекулярними силами. Так як сили ці у багато разів слабкіше, ніж сили, що зв'язують частки в іонних, атомних або металевих кристалах, то молекулярні кристали мають *малу твердість, низьку температуру плавлення, значну летючість*.

Найбільш простими за структурою є *кристали інертних газів*. Хоча решітка утворюється в цьому випадку *атомами* інертного газу, проте за характером зв'язків вона відноситься до молекулярних, а не до атомних решіток, так як валентні сили ні якої ролі в утворенні цих кристалів не грають. Маючи кулясту форму і кульову симетрію взаємодії, атоми цих газів при кристалізації утворюють *енергетично найбільш вигідну* в цьому випадку *гранецентровану кубічну решітку*, що характеризується дуже щільним укладанням атомів.

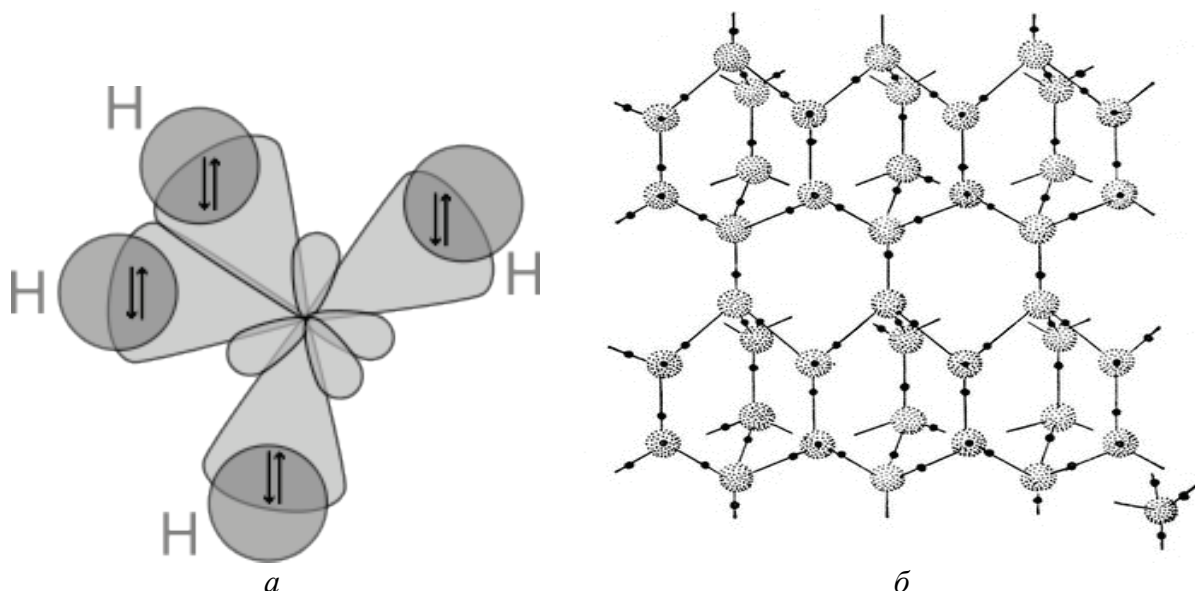


Рис. 1.40. Молекулярні структури: *a* – молекула метану, утворена  $sp^3$ -гібридними орбіталями; *б* – структура льоду

Речовини з *двоатомних молекул* утворюють зазвичай більш складні за структурою кристали. Особливо ускладнюються всі співвідношення у речовин з *багатоатомними молекулами*. Тільки найбільш симетричні і порівняно прості молекули, як  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  і т. п. кристалізуються у простих структурах кубічної системи. На рис. 1.40, *a* показано високосиметричну молекулу метану. Орбіталі  $s$  і  $p$  змішуються, і утворюються чотири рівноцінні за формою і енергії  $sp^3$ -гібридні орбіталі. Їх осі направлені до вершин правильного тетраедра. Тетраедричний кут між ними дорівнює  $109^\circ 28'$ , що відповідає найменшій енергії відштовхування електронів.

Найбільш поширеним з молекулярних кристалів є *лід*. Кристалічна структура льоду нагадує структуру алмазу: кожна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  оточена

чотирма найближчими до неї молекулами та знаходяться на однакових відстанях від неї і розміщені у вершинах правильного тетраедра під кутами, рівними  $109^{\circ}28'$  (рис. 1.40, б).

У зв'язку з низьким координаційним числом структура льоду є сітчастою, що й впливає на його невисоку густину. Натепер відомо 14 кристалічних модифікацій льоду, найпоширеніша з яких має гексагональну структуру. У структурі льоду велику роль грають водневі зв'язки, що утворюються між молекулами води. Кожний атом кисню оточений тетраедрично розташованими чотирма іншими атомами кисню, з якими він пов'язаний через водневий атом. Два з чотирьох водневих атомів розташовані ближче до даного кисневого атома і створюють молекулу води. Два ж інших пов'язані з нею водневим зв'язком і входять до складу інших молекул води. Відстань між ядрами атомів кисню двох сусідніх молекул складає  $2,76 \text{ \AA}$ .

Таке розташування дуже далеко від найбільш щільного укладання молекул. В останньому випадку, якщо укласти кулі радіусом  $1,38 \text{ \AA}$ , то молярний об'єм льоду був би приблизно в два рази меншим. Це відбувається тому, що у разі розміщення молекул у більш щільну структуру не могла б зберігатися така їх взаємна орієнтація, яка відповідає тетраедричному розподілу чотирьох зв'язків кисневого атома і яка необхідна для виникнення водневого зв'язку. Спотворення валентних кутів вимагає витрати значної кількості енергії. Усім цим пояснюється пухка структура льоду і той факт, що густина льоду менше, ніж густина рідкої води.

Серед модифікацій льоду є кристалічні і аморфні модифікації, що відрізняються один від одного взаємним розташуванням молекул води і властивостями. Під час плавлення льоду його кристалічна структура частково зберігається у рідкій воді.

До багатьох типів молекулярних кристалів відносяться, зокрема, **високомолекулярні сполуки** (полімери) – складні речовини з великою молекулярною масою, молекули яких побудовано з великої кількості елементарних ланок, що повторюються. Утворюються полімери внаслідок взаємодії однакових простих молекул – *мономерів*. Такими сполуками є каучук, штучні волокна, пластмаси, целюлоза, білки, крохмаль та і та ін. Звичайно розчини високомолекулярних сполук за своїми властивостями нагадують колоїди, оскільки розміри макромолекул близькі до розмірів колоїдних частинок. Більшість полімерів не має кристалічної структури

(полістирол, полівінілацетат, каучук тощо). Але є і полімери з кристалічною структурою, наприклад полідіацетилен.

Органічні речовини переважно складаються із молекул, які мають стабільну структуру, а тому вони можуть утворювати кристали. Для таких молекулярних кристалів можна ввести поняття міжмолекулярних радіусів і щільної упаковки, зі врахуванням особливостей геометричної структури молекул, і розглянути кристалічні структури молекулярних кристалів. Структури молекулярних кристалів здебільшого мають нижчу симетрію, ніж неорганічні.

Деякі з високомолекулярних сполук мають структуру, в якій чергуються кристалічні області з аморфними. Наприклад, у натуральній целюлозі 70% молекул упаковано впорядковано, а 30% – невпорядковано. Властивості полімерів можуть змінюватися в досить широких межах, залежно від молекулярної і надмолекулярної (кристалічна чи аморфна) структури, а тому вони знаходять різне застосування на практиці.

### **Особливості структур твердих тіл.**

**Тверді розчини.** У кристалах або полікристалах можлива присутність не одного, а, наприклад, двох компонентів даного виду (для металів це – сплави). Для цього необхідно, щоб ці компоненти або хімічно взаємодіяли між собою, утворюючи металеві з'єднання, або мали здатність взаємно розчинятися не лише у рідкому, але і у кристалічному стані, утворюючи так звані *тверді розчини* (або змішані кристали). В останньому випадку атоми одного елементу впроваджуються у решітку іншого, або заміщують його атоми своїми, утворюючи відповідно тверді розчини впровадження або тверді розчини заміщення.

**Тверді розчини впровадження** утворюються у результаті того, що атоми елементу, що розчинюється, розміщуються у порожніх місцях решітки розчинника. Очевидно, розмір атомів елементу, що розчинюється, повинен бути невеликим. Зазвичай він не досягає 0,63 від розмірів атома розчинника; якщо ж він більший, то може відбуватися і певне перекручення решітки.

**Тверді розчини заміщення** утворюються шляхом часткового заміщення атомів розчинника атомами елементу, що розчинюється. Такий процес може відбуватися без виникнення у решітці значного напруження тільки у тих випадках, коли за розмірами атоми не розрізняються значно



між собою. Елементи повинні бути досить близькими за хімічними властивостями, і краще всього, якщо вони належать до однієї підгрупи періодичної системи.

**Політипізм.** Політипами називають структури, побудовані з однакових структурних елементів, але з різною послідовністю їх розташування. У площині шару параметри решітки політипів незмінні, але у напрямку, перпендикулярному до шарів, параметри решітки різні, хоч вони й завжди кратні відстані між найближчими шарами. Явище політипізму характерне для деяких щільно упакованих і шаруватих структур. Воно пов'язане зі зміною взаємної орієнтації атомів, що й приводить до зміни періоду ідентичності. У політипах параметри решітки не змінюються.

Прикладом сполуки, для якої знайдено найбільше число політипів, є напівпровідниковий кристал карбіду кремнію (SiC). Цей кристал існує як у кубічній модифікації типу сфалериту, так і в гексагональній модифікації. Найпоширенішою для карбіду кремнію є *шестишарова упаковка* ( $n = 6$ ). Проте відомі політипи SiC, для яких  $n = 4; 15; 21; 33; 65; 192; 270; 400; 594; 1200$ . Інший напівпровідниковий кристал – сульфід цинку (ZnS) має близько 10 модифікацій. Політипи спостерігаються у графіті, молібденіті та багатьох інших кристалах. Політипізм істотно впливає на фізичні властивості кристалів, особливо на оптичні властивості.

**Ізоморфізм.** Властивість хімічно близьких атомів, іонів чи інших структурних елементів заміщати один одного у кристалічній решітці і утворювати кристали *неперервно-змінного складу* називається ізоморфізмом. Хімічно близькими вважають атоми з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією, близькими за розміром (з відхиленням не більше як на 5...7%). Близькі, але не тотожні за складом ізоморфні речовини кристалізуються в однакових формах.

Прикладом ізоморфізму можуть бути кристали германію і кремнію. Густина, стала решітки, твердість в ізоморфному ряді змішаних кристалів Ge–Si змінюються лінійно. Але, оскільки енергетичні спектри германію і кремнію різні, то ширина забороненої зони, питома електропровідність, термоелектрорушійна сила у цьому ряді напівпровідників змінюються нелінійно. Підбором різних ізоморфних складів вдається варіювати інтервали робочих температур і електричні характеристики напівпровідникових сполук.

Кристал речовини може викликати впорядковану кристалізацію іншої ізоморфної речовини з пересиченого розчину або з розплаву. Здатність ізоморфних речовин до взаємного наростання кристалів використовується в техніці вирощування кристалів.

**Поліморфізмом** називається властивість деяких речовин існувати в декількох кристалічних фазах, що відрізняються за симетрією структури і за фізичними властивостями. Поліморфні модифікації елементів називаються також *алотропними*. При відповідних фізико-хімічних умовах поліморфні модифікації утворюють стійку фазу. Кожна з цих фаз, що стабільна в певному інтервалі температур і тиску, називається *поліморфною модифікацією*. Відносна стійкість різних фаз визначається значенням їх вільної енергії і зовнішніми умовами. В основному поліморфні модифікації відрізняються між собою за структурою, іноді – за типом хімічного зв'язку.

Зміна зовнішніх умов викликає *поліморфне перетворення*. Під час таких перетворень (що зазвичай є фазовими переходами I роду), відбувається виділення або поглинання тепла, а також стрибком змінюються внутрішня енергія й ентропія, та інші фізичні властивості, які залежать від розташування атомів у структурі: густина, питома теплоємність, теплопровідність, електропровідність і та ін. Існують також і поліморфні модифікації, що досить мало відрізняються за зовнішнім виглядом і за фізичними властивостями. Поліморфні переходи між ними є переходами II роду і характеризуються як переходи типу «порядок–безпорядок».

## 1.7. Структура і симетрія квазікристалів і наноматеріалів

Як указувалося вище, зазвичай *кристалічні структури* визначають як системи з «далеким» порядком розташування частинок. Знаючи будову елементарної комірки кристала, у силу тривимірної періодичності, можна пророчити укладання атомів у будь-якої іншої комірки і взаємне розташування атомів у всій структурі в цілому – знати положення кожного атома щодо будь-якого іншого, розташованого як завгодно далеко.

Це означає, що ідеальний кристал має трансляційну симетрію. Структуру такого кристала можна описати за допомогою нескінченного переміщення одиничного елементарного осередку по трьох векторах трансляцій. Трансляційна симетрія забезпечує наявність у кристалі регулярних кристалографічних площин, що й є причиною того, що

розсіювання рентгенівського випромінювання дає характерну дифракційну картину з чітко виявленими вузькими максимумами. Така особливість дифракційної рентгенівської картини, властива для кристалів, стала їх відмітною характеристикою.

*Полікристалічні тіла* по своїй структурі подібні монокристалам, оскільки вони складаються з дрібних безладно орієнтованих кристалів. У разі розсіювання рентгенівських променів на полікристалах формуються пучки з конічною симетрією і також чітко вираженими дифракційними максимумами, по яких можна визначити як симетрію, так і параметри кристалічної решітки.

Істотна відмінність рентгенівських спектрів виникає в *аморфних твердих тілах*, що характеризуються розмитою картиною дифузійного розсіювання рентгенівських променів без вузьких чітко виявлених максимумів. Аморфний стан – це такий стан твердого тіла, коли відсутня тривимірна періодичність. За такого визначення аморфної структури терміни «неупорядкований», «некристалічний», «аморфний», «склоподібний» є синонімами. Розташування атомів у такому тілі, однак, не є зовсім випадковим, як це має місце у газах. Сили зв'язку, що діють між атомами в аморфному тілі, подібні силам у кристалі, і, хоча далекий порядок відсутній, *ближній порядок*, взагалі говорячи, зберігається. Ближній порядок у розташуванні атомів характеризується такими параметрами, як довжини і кути зв'язків, а також число найближчих сусідів. Слід зазначити, що в аморфному стані в силу порушень структури ці параметри мають деякий статистичний розкид, і їх середні значення можуть трохи відрізнитися від значень в ідеальному кристалі.

**Квазікристали** демонструють особливий, новий тип симетрії, відмінний від усіх трьох перерахованих випадків. В них виявляються елементи симетрії, що раніше вважалися неможливими. Справа в тім, що трансляційна симетрія ідеального кристала накладає тверді обмеження на порядок поворотних осей симетрії, які присутні в кристалі. Як описувалося вище, ідеальний кристал, крім тривіальної осі 1-го порядку, може мати тільки осі симетрії 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків. Тільки ці осі забезпечують рівнобіжний перенос елементарної комірки під час її трансляції. Сформоване представлення про ідеальні кристали суперечить наявності у них осей симетрії 5-го, 7-го і більш високих порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму).

Вперше у 1984 році був описаний металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії 5-го порядку (Шехтман, Нобелівська премія за 2011 р.). Цей сплав був отриманий швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю (зі швидкістю охолодження  $\sim 10^6$  градусів Кельвіна в секунду). У цьому сплаві виявилися зерна у формі правильного додекаедра – тіла, що володіє поворотними осями симетрії 5-го порядку.

Як відомо, осями симетрії 5-го порядку володіють два типи з п'яти відомих «правильних опуклих багатогранників» – ікосаедр і додекаедр, рис. 1.41. Можливість існування тільки п'яти правильних опуклих багатогранників була вперше доведена Ейлером.

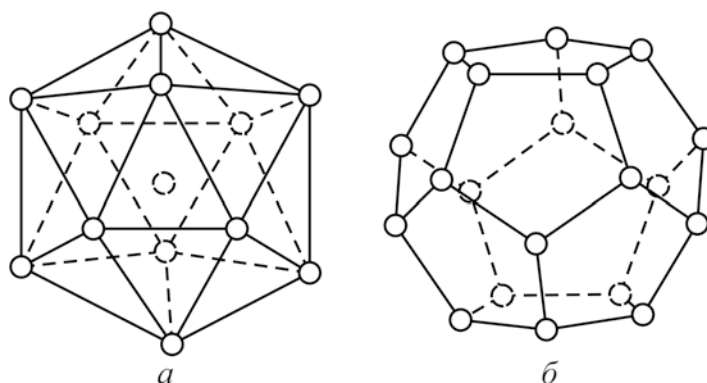


Рис. 1.41. Моделі квазікристалічних структур: *а* – тринадцятиатомний ікосаедр; *б* – двадцятиатомний пентагональний додекаедр

*Ікосаедр* представляє собою правильний багатогранник, що складається з 20 граней – рівносторонніх трикутників – і має 12 вершин і 30 ребер, рис. 1.41, *а*. *Додекаедр* – це правильний багатогранник, що складається з 12 граней (правильних п'ятикутників) і що має 30 ребер і 20 вершин, рис. 1.41, *б*.

Слід зазначити, що ікосаедр і додекаедр описуються однаковими елементами симетрії, у тому числі й осями симетрії 5-го порядку (тому далі відповідна симетрія називається ікосаедричною). Додекаедр і ікосаедр вписуються один в інший, подібно кубові й октаедру. Оскільки в ідеальних кристалах вісь симетрії 5-го порядку заборонена, те ікосаедр й додекаедр для опису трансляційної симетрії в класичній кристалографії не використовувались.

Як уже згадувалося, дифракційна картина розсіювання рентгенівських променів на сплаві алюмінію і марганцю являла собою регулярні максимуми, що відповідають структурі, що має поворотну симетрію 5-го порядку. Подібна дифракційна картина може утворитися тільки у тому випадку, коли сама атомна структура має вісь симетрії 5-го порядку. Це

означає, що ікосаедрична симетрія може бути властива не тільки зерну металу (об'єктові розміром порядку сотень мікрон), але і розташуванню атомів в елементарних комірках.

Наявність різких рефлексів у рентгенівських спектрах свідчить про упорядкування атомів у структурі, названої *шехтманітом*, а наявність осі симетрії 5-го порядку свідчить про те, що такий матеріал у звичайному розумінні не можна вважати кристалом. Додаткові дослідження шехтманіту методами електронної мікроскопії підтвердили однорідність отриманої речовини і збереження обертальної симетрії 5-го порядку в областях розміром кілька десятків нанометрів, що виключало пояснення незвичайної для кристалів симетрії п'ятого порядку двійниками структури.

Натепер виявлене і синтезовано багато аналогічних структур сплавів, названих квазікристалами. Наприклад, квазікристали можуть бути отримані під час різкого охолодження розплаву алюмінію, міді і заліза, що під час затвердіння утворюють додекаедричні зерна. У більшості синтезованих квазікристалів за допомогою рентгенодифракційних досліджень були виявлені характерні структури з ікосаедричною симетрією, властивою точковій групі симетрії  $m\bar{3}5$ , що має поворотні осі 5-го порядку. Крім того, синтезовані й інші квазікристали – з поворотними осями симетрії 8-го, 10-го і 12-го порядку (всі ці осі симетрії також «заборонені» у трансляційній симетрії ідеальних кристалів).

Квазікристали, як правило, складаються з атомів металів і (іноді) кремнію; прикладами можуть служити сплави Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Zn-Mg-Y, Al-Cu-Co-Si, Al-Ni-Co, Au-Na-Si і деякі інші.

Структура квазікристалів характеризується сполученням нетрадиційної локальної симетрії (наприклад, ікосаедричної) з далеким упорядкуванням, що й забезпечує різкі піки дифракційної картини, що спостерігаються в експерименті. Після виявлення квазікристалів з віссю симетрії 5-го порядку представляється природним залучати для їх модельного опису правильні багатогранники додекаедр і ікосаедр.

Наприклад, ікосаедричні кластери можна використовувати в моделі, що складається з однакових твердих сфер, якими зображують атоми. З чотирьох щільно з'єднаних сфер можна утворити тетраедричну структуру, обмеживши її площинами, що проходять через центри цих сфер. Сполука 20-ти таких тетраедрів утворить ікосаедр із невеликими перекручуваннями. Подібну ж структуру можна отримати, оточивши

тверду сферу 12 рівновіддаленими сферами. Однак між 12 периферійними сферами, що зображують атоми, неминуче з'являться зазори, оскільки в цьому випадку кожен атом буде знаходитися приблизно на 5% далі друг від друга в порівнянні з відстанню до центрального атома. Щільне заповнення простору такими ікосаедричними кластерами повинне швидко порушитися, тобто таке ікосаедричне упакування не може поширитися на весь кристал.

Структури, що мають ближній ікосаедричний порядок, набули назву *металевих стекол*. Вони утворюються за умови дуже швидкого охолодження ( $\sim 10^6$  K/c) деяких розплавів металів. Такі структури мають тільки ближній порядок, і, будучи аморфними, формують рентгенівський спектр із широкими розмитими максимумами. У квазікристалах, однак, рентгенівські максимуми виражені чітко.

Для пояснення спектрів квазікристалів висувалася ідея про наявність на границях ікосаедричних кластерів визначених регулярних перекручувань, що могли б забезпечити далекий порядок у структурі і, отже, сформувати рентгенівську дифракційну картину з вузькими піками. Тому для опису деяких квазікристалів пропонувалися досить складні структурні одиниці, що містять кілька десятків атомів. Але при цьому виникала проблема фізичної природи виникнення і стабільності настільки складних кластерів. Більш того, рентгенівські і нейтроно-дифракційні методи показали, що в реальних структурах квазікристалів лише мала частина атомів має ікосаедричне оточення.

Таким чином, для забезпечення реально існуючого далекого порядку всі квазікристаличні структури повинні володіти деяким «не-трансляційним» упорядкуванням. Інакше кажучи, заповнення нескінченного простору атомами (молекулами) у цих структурах відбувається по визначеному алгоритмі, коли далекий порядок забезпечується без повної трансляційної симетрії. Відсутність трансляційного обмеження дозволяє такий квазікристаличний структурі мати осі 5-го порядку. Упорядковане розташування структурних одиниць може забезпечити позитивну інтерференцію рентгенівських хвиль, розсіяних атомами в деяких напрямках, і утворення вузьких і сильних дифракційних рефлексів.

Основні ідеї побудови квазікристалів розглядалися на одновимірних і двовимірних структурах. Забезпечити далекий порядок у одновимірній (1D) структурі за відсутністю трансляційної симетрії можна різними

способами. Наприклад, далекий порядок у розміщенні атомів можна змодельовати в лінійному ланцюжку атомів з постійною міжатомною відстанню “ $a$ ” за зсувом кожного атома на відстань  $\Delta_j = \varepsilon \cdot a \cdot \sin(2\pi\sigma j a)$ , де  $j$  – порядковий номер атома, а  $\varepsilon$  і  $\sigma$  – деякі числа. Якщо число  $\sigma$  є ірраціональним, то зсуви всіх атомів будуть різні, навіть якщо розглядати нескінченний ланцюжок із рахунковим числом атомів. Така 1D структура не володіє ні однією із трансляцій. Разом з тим, координати всіх атомів визначаються єдиним законом, тобто дана послідовність є абсолютно упорядкованою структурою. Відсутність трансляційної симетрії у даному випадку викликана не хаотичним зсувом атомів (що характерно для аморфних структур), але накладенням двох неспіврозмірних періодичностей у їх розташуванні, причому відношення їх періодів – ірраціональне число. Відсутність випадкових зсувів атомів приводить до того, що дане не-трансляційне упорядкування обумовлює таку дифракційну картину розсіювання рентгенівських хвиль, що характеризується чітко вираженими максимумами. Побудований у такий спосіб ланцюжок атомів являє приклад 1D-квазікристала. Цей приклад показує доцільність використання ірраціональних чисел для побудови моделей квазікристалів.

У якості математичної моделі двовимірних (2D) квазікристалів може бути використана так називана «мозаїка Пенроуза», показана на рис. 1.42. Ця структура принципово відрізняється від класичних «застиглих» форм ідеальних кристалів; Пенроуз розробив алгоритм заповнення нескінченної площини без порожнеч і перекриттів фігурами усього двох видів. Обидві фігури, необхідні для побудови мозаїки Пенроуза, являють собою ромби з однаковими сторонами. Внутрішні кути «широкого» ромба рівні  $72^\circ$  і  $108^\circ$ , а внутрішні кути «вузького» ромба рані  $36^\circ$  і  $144^\circ$ .

Мозаїкою з таких ромбів можна заповнити весь «нескінченний» простір на площині, але тільки при зазначеному вище спеціальному виборі кутів цих ромбів. Примітно, що відношення числа «вузьких» ромбів до числа «широких» ромбів у точності дорівнює величині «золотого перетину».

«Золотим перетином» називається число:  $\frac{\sqrt{5}-1}{2} = 0,618\dots$ ,

рівне відношенню двох частин цілого ( $\Phi$  і  $S$ ), що підкоряється наступному правилу: відношення більшої частини  $\Phi$  к цілому дорівнює відношенню

меншої частини  $S$  до більшої частини:  $\frac{\Phi}{\Phi + S} = \frac{S}{\Phi}$ .

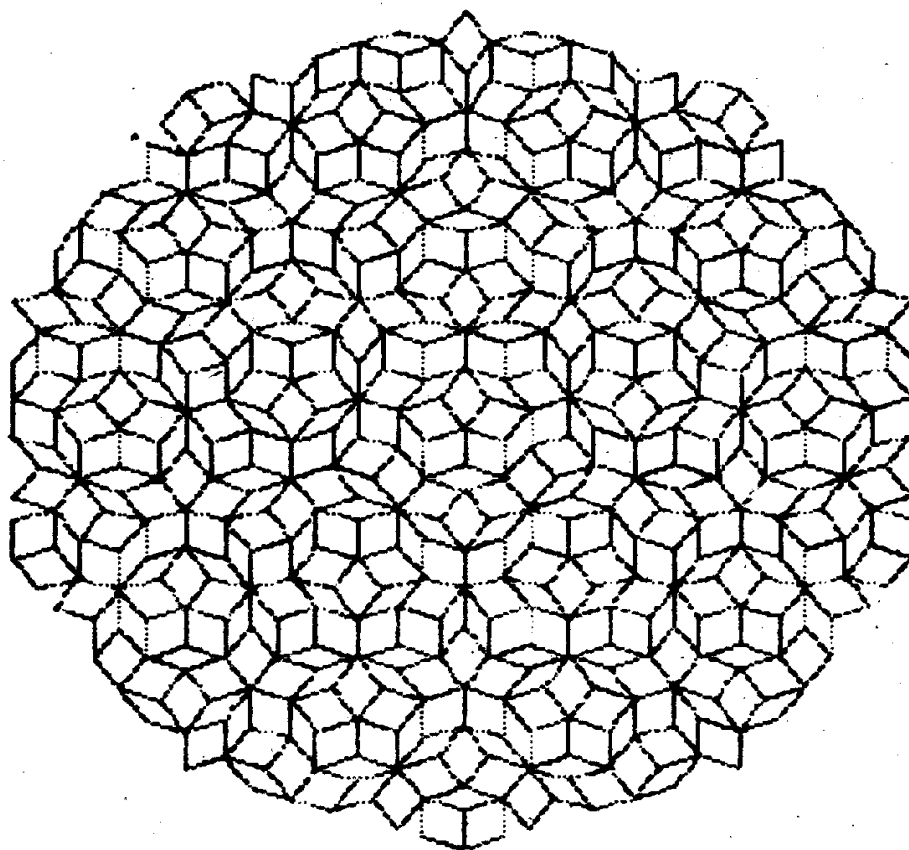


Рис. 1.42. Мозаїка Пенроуза – зразок двовимірної квазікристалічної структури

Тому що «золотий перетин» являє собою ірраціональне число, то й в розглянутій мозаїці неможливо виділити який-небудь «елементарну комірку», що містить ціле число ромбів кожного виду, за всілякої трансляції, якою можна було б заповнити площину. Отже, мозаїка Пенроуза не є  $2D$ -кристалом у традиційному розумінні, але являє собою  $2D$ -квазікристал.

Важливо звернути увагу на наступні факти:

- по-перше, істотно те, що побудова мозаїк реалізується по визначених алгоритмах, тобто мозаїки є не випадковими, а упорядкованими структурами;
- по-друге, проведений розрахунок розсіювання рентгенівських променів для структури, утвореної атомами, розташованими у вершинах фігур «мозаїки Пенроуза» виявив, що дифракційна картина має поворотну симетрію 10-го порядку. Справа у тім, що мозаїка Пенроуза містить правильні 10-косинці, що мають у точності однакові орієнтації;
- по-третє, ромби мозаїки (з рівнобіжними сторонами) утворюють п'ять сімейств рівнобіжних один одному ліній, що перетинаються під кутами, кратними кутові  $72^\circ$ .



Таким чином, у «мозаїці Пенроуза» є присутнім далекий порядок, що забезпечує дифракційну картину з обертальною симетрією 5-го порядку.

Після відкриття «шехтманіту» було вивчено тривимірне (3D) узагальнення «мозаїки Пенроуза», що володіє ікосаедричною симетрією. Експериментальні дослідження показали, що у реальних квазікристалах більшість атомів мають таких найближчих сусідів, що лежать у вершинах правильного додекаедра. Однак у разі побудови структури з твердих сфер з 20 вершин додекаедра реальними атомами можуть бути зайняті не більш восьми вершин. Тому перша координаційна сфера кожного атома має сильну мінливість.

Подібні структури, що характеризуються як ближнім, так і далеким порядком (але не звичайним трансляційним), можуть бути побудовані з ромбоедрів тільки двох типів. Один з ромбоедрів може бути отриманий стиском куба уздовж його просторової діагоналі, другий – розтяганням куба уздовж його просторової діагоналі. У першого ромбоедра в двох протилежних вершинах сходяться три рівних тупих кути граней

$\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109^\circ 39''$ . У другого ромбоедра у двох протилежних вершинах сходяться три рівних гострих кути  $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70^\circ 32''$ . Всі грані обох ромбоедрів однакові, а довжини просторових діагоналей утворюють «золотий перетин».

У разі щільного упакування таких ромбоедрів можна одержати кластери із симетрією ікосаедра. У «нескінченій» тривимірній мозаїці відношення числа ромбоедрів одного типу до числа ромбоедрів іншого типу так само, як і в «паркеті» Пенроуза, дорівнює величині «золотого перетину». Цю мозаїку також не можна одержати традиційно прийнятою трансляцією одного елементарного осередку. Проведені розрахунки дифракційної картини, отриманої під час розсіювання рентгенівських променів, виявилися близькими до тих, що були розраховані для «шехтманіту».

Слід зазначити, що алгоритм упакування 2D-ромбів або 3D-ромбоедрів у «мозаїках Пенроуза» складається з декількох кроків і тому має альтернативи. У разі росту реального квазікристала можливі збої алгоритму побудови структури, тому в квазікристалі можуть утворюватися області з її порушенням. Наявність подібних «аморфних» включень повинне приводити до розширення піків на рентгенівській дифракційній картині, що і спостерігається в експериментах. Крім того, свідченням

наявності локальних областей безпорядку є низька електропровідність синтезованих квазікристалів металевих сплавів, у той час як щільно упаковані структури, побудовані строго по алгоритму Пенроуза, повинні добре проводити електричний струм.

Для розплавів металів, у залежності від компонентів сплаву, мікросиметрія створюється особливостями електронної структури іонів, що сусідять у розплаві. Мікроструктура у розплавах може бути досить різноманітною, у тому числі вона може мати й осі симетрії 5-го порядку (так само як і осі симетрії більш високих порядків), заборонених у симетрії трансляційно-побудованого «ідеального» кристала. Теплове поле – вплив на кристал – має симетрію кулі і містить будь-як елементи симетрії (включаючи й осі будь-якого порядку).

Квазікристали звичайно отримують під час різкого охолодження таких сплавів, де в мікроструктурі переважають не-трансляційні осі симетрії. Тому у разі не рівноважного охолодження – методом «теплого шоку» – у першу чергу виникають і стабілізуються ті структури ближнього порядку (наприклад, що мають осі 5-го порядку), що характерні для *локальної електронної структури* даного розплаву і не заборонені симетрією кулі. Ці елементи симетрії, що залишилися у розглянутому випадку осі 5-го порядку, залишаються у «застиглій» після теплового удару структурі, забезпечуючи в ній «далекий порядок». Справа в тім, що кластери, що утворюються, можуть мати достатню енергію внутрішнього зв'язку, щоб протистояти тепловому рухові і зберігати елементи симетрії, незвичайні для ідеального (трансляційного) далекого порядку.

У кристалі, що піддавався різкій зміні температури, властиві йому «статичні» елементи симетрії (забезпечувані динамікою трансляційної ґратки) не зберігаються, і тому властивості такого сплаву стають не традиційними.

**Симетрія наноматеріалів.** Деякі з наноматеріалів демонструють ближній порядок розташування атомів. До них відносяться добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). У таких речовинах технічні характеристики змінені досить значно, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, що у принципі не можуть бути отримані в матеріалах з далеким порядком розташування атомів.

До наноструктур близькі топологічні моделі, розроблені для аморфних речовин і засновані на сукупності випадкових щільних упакувань твердих і м'яких сфер. Стосовно до неорганічних стекол з ковалентними зв'язками різновидом випадкового упакування атомів є модель випадкової і безперервної сітки атомів. Усі моделі цієї групи характеризуються сукупністю рівних по розмірі сфер (або сфер двох розмірів), випадково упакованих і в релаксаційному режимі доведених до найбільшої щільності. Вони розрізняються правилами упакування, потенціалом взаємодії, методикою релаксації і т.п. У конфігураціях випадкових щільних упакувань виділяються структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних упакувань, що можна показати на прикладі багатогранників Бернала, рис. 1.43.

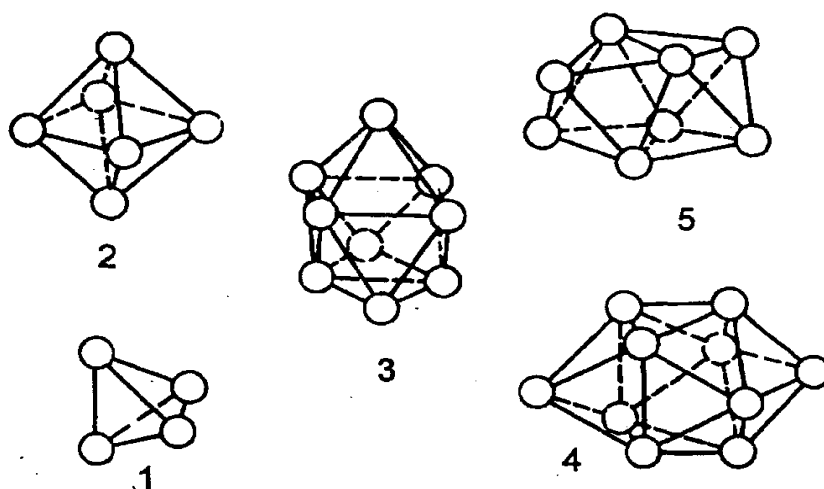


Рис. 1.43. Модель кластерів аморфної структури (по Берналу): 1 – тетраедр; 2 – октаедр; 3 – тригональна призма з трьома напівоктаедрами; 4 – архімедова «антипризма» із двома напівоктаедрами; 5 – тетрагональний додекаедр

Як відомо, координаційне число (КЧ = число сусідніх атомів у структурі) може приймати в ідеальних кристалографічних структурах значення 4, 6, 8, 12. В аморфних металевих сплавах координаційне число для сплавів перехідних металів з міддю залишається близьким до КЧ = 12 поза залежністю від сполуки (в ідеальній моделі КЧ = 12).

У дійсності, наприклад, для сплавів Ni-Ti і Cu-Ti середнє координаційне число досягає 12,8. У сплавах рідкоземельних металів з перехідними металами звичайне КЧ = 12 в аморфному сплаві як правило зменшується. Наприклад, у сплаві DyFe<sub>2</sub> КЧ = 7,1 ± 1 і в сплаві TbFe<sub>2</sub> КЧ = 8,4 ± 1,8, у той час як оточення атомів заліза залишається приблизно таким же, як у кристалі.

Таким чином, ближній порядок в аморфному і кристалічному станах сплавів «метал–метал», як і в інших аморфних сплавах, є різним, і саме за рахунок впливу ближнього порядку на фізичні властивості в аморфних сплавах досягаються високі технічні параметри.

Наноматеріали являють собою малі частинки (кластери), що складаються з 10...1000 атомів, і їх властивості залежать від числа атомів у кластері та їх взаємного розташування. Від розміру нанокластера залежить також його форма і симетрія.

На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 1.44 показана одна зі зовнішніх властивостей наночастинок – розходження в огранюванні кристалів, мікрокристалів і наночастинок. На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів приводить до зміни форми кристала. У разі розмірів, більших за  $100 \times 100 \text{ нм}^2$ , переважає кристалічний далекий порядок у розташуванні атомів, і кристал MgO має звичайну кубічну форму. Але вже *мікрокристали* MgO демонструють тенденцію до гексагональної форми, у той час як нанорозмірний «кристалик» здобуває форму додекаедра.

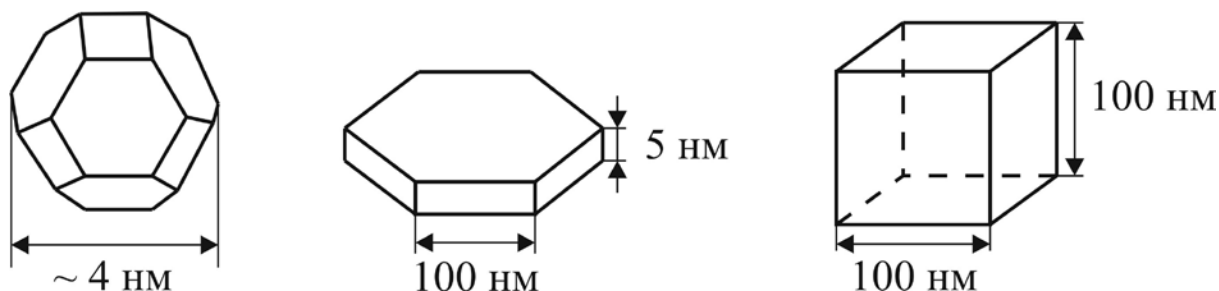


Рис. 1.44. Різні форми оксиду магнію MgO: 4 нм – наночастинка,  $5 \times 100 \text{ нм}^2$  – мікрокристал,  $100 \times 100 \text{ нм}^2$  – кристал

Важливим прикладом для дослідження того, як атомні зв'язки та симетрія впливають на властивості матеріалів, є різноманітні форми **вуглецю**, який у періодичній системі елементів відноситься до підгрупи 4. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентних електрони з конфігурацією  $s^2p^2$ , що дозволяє атому вуглецю мати валентності:  $-4$ ,  $+2$ ,  $+4$ . Сучасна класифікація вуглецевих структур наведена на рис. 1.45.

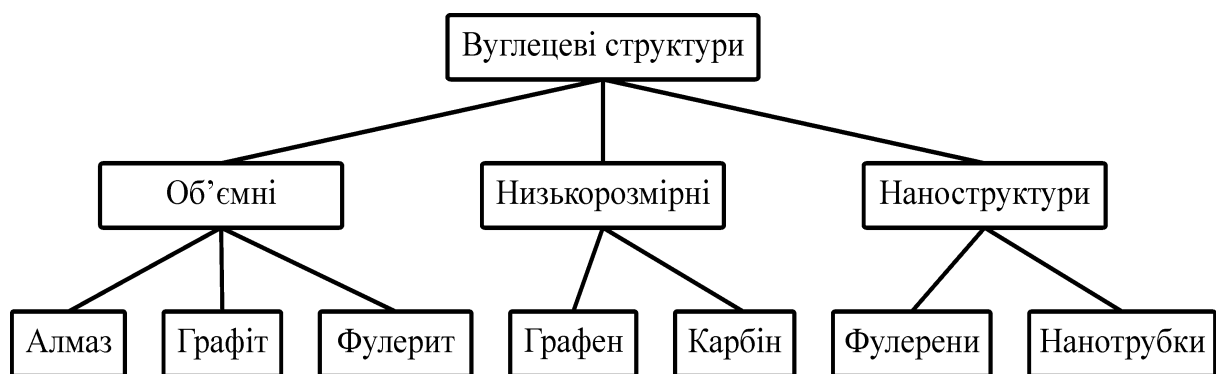


Рис. 1.45. Класифікація різних форм вуглецю

Класичними (об'ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт. Алмаз – це тривимірна форма вуглецю – утворений атомами вуглецю у стані  $sp^3$ -гібридизації. У кристалі алмаза кожен атом вуглецю оточений чотирма іншими, що знаходяться у вузлах тетраедра (рис. 1.46, *a*). Сусідні атоми поєднуються між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмаза. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм.

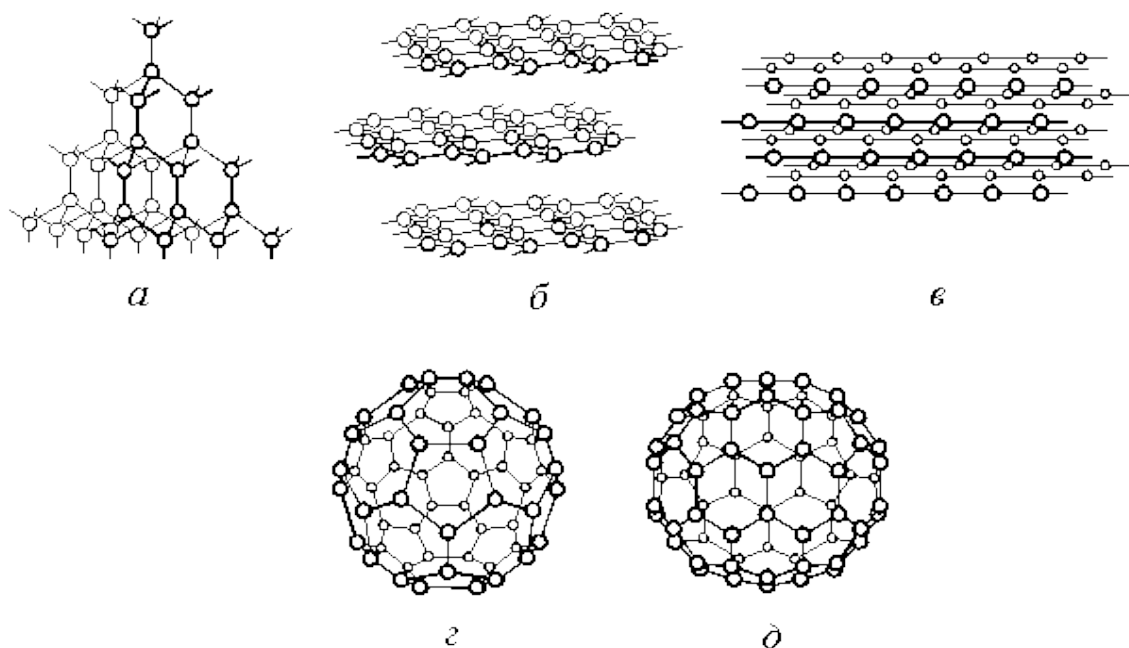


Рис. 1.46. Розташування атомів вуглецю в різних структурах: *a* – алмаз, *б* – графіт, *в* – карбін, *г* – фулерен  $C_{60}$ , *д* – фулерен  $C_{70}$

У графіті окремі атоми вуглецю, з'єднуючись між собою, утворюють гексагональну сітку, у якій кожен атом має трьох сусідів. У цій квазідвовимірній (площинній) формі вуглецю усі атоми вуглецю знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації, рис. 1.46, *б*. Безліч таких сіток

розташовуються одна над одною шарами. Участь в утворенні ковалентного хімічного зв'язку із сусідами приймають по три електрона кожного атома, створюючи так називаний  $\sigma$ -зв'язок. Відстань між атомами, розташованими у вузлах гексагональної сітки графіту, дорівнює 0,142 нм – менш ніж в алмазі. Це визначає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту зв'язані між собою дуже міцними ковалентними зв'язками. Але шари поєднуються один з одним слабкими Ван-дер-ваальсівськими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

Гексагональні сітки графіту знаходяться на відстані 0,335 нм одна від одної, що більш ніж у два рази перевищує відстань між атомами всередині сітки. Зв'язок між шарами називається  $\pi$ -зв'язком. Велика відстань між шарами визначає слабкість сил, що поєднують шари. Така структура – міцні прошарки, слабо зв'язані між собою – обумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, яка пояснюється легким ковзанням шарів відносно один одного, а також низьку твердість та анізотропію властивостей.

*Карбін* – це лінійний полімер вуглецю, що може бути отриманий у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один до одного (рис. 1.46, в). Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну утворюється *sp*-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі карбіну атоми вуглецю з'єднані в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв'язками, або постійно подвійними зв'язками, причому під впливом світла його електропровідність сильно збільшується.

Карбін отримують у виді волокон, порошку, а також плівок з різноманітною структурою: довгі неупорядковані ланцюги, аморфний і квазіаморфний матеріал з мікрокристалічними включеннями, пошарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіна мають огранювання і пластинчасту форму кристалів, бувають також частинки у виді волокон довжиною до 10 мм.

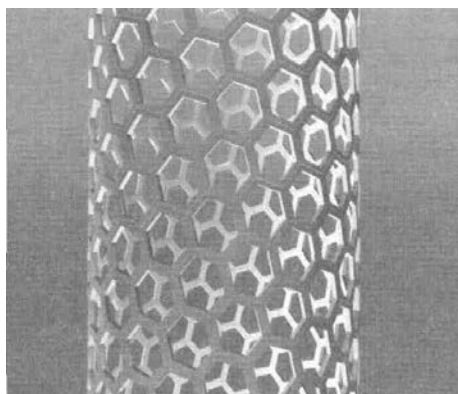
*Графен* – це площинний полімер вуглецю: шар атомів вуглецю товщиною всього в один атом, з'єднаних за допомогою *sp<sup>2</sup>*-зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну решітку (Нобелівська премія за 2010 р.). Графен можна представити як одну площину графіту, відділену від об'ємного кристалу (рис. В3 у Вступі). Графен характеризується великою механічною жорсткістю і високою теплопровідністю. Висока рухомість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його перспективним матеріалом для використання у всіляких приладах.

Зокрема, графен можна розглядати як один з перспективних матеріалів наноелектроніки, який дозволяє в деяких випадках замінити кремній в інтегральних мікросхемах.

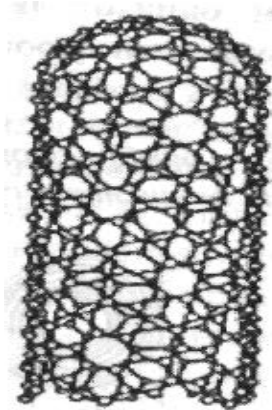
*Фулерени* – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових форм вуглецю і являють собою замкнуті багатогранники, складені з атомів вуглецю, які розміщаються на поверхні випуклого багатогранника, рис. 1.46, з, д. Відкриття фулеренів було теж удостоєне Нобелівської премії. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула  $C_{60}$  – замкнутий багатогранник, побудований з п'яти- і шестикутних граней.

*Фулеритами* називаються конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренов. Крім того, актуальними сполуками є фулериди – це кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють високотемпературну надпровідність: наприклад, у фулериді-надпровіднику  $RbCs_2C_{60}$  критична температура  $T_{кр} = 33$  К.

Вуглецеві нанотрубки (рис. 1.47) – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових плоскостей (графенів) і закінчуються звичайно напівсферичною голівкою.



а



б

Рис. 1.47. Одношарова вуглецева нанотрубка: а – схематичне представлення; б – фулереноподібний закритий кінець нанотрубки

Розрізняють металеві і напівпровідникові вуглецеві нанотрубки. Металеві нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури.

## 1.8. Симетрія композитів

Матеріали, що складаються із двох або більшої кількості різних компонентів, називають *композиційними* (композитами). Властивості таких матеріалів у значній мірі пов'язані з геометричним розташування компонентів, що й є підставою для розглядання симетрії композитів.

Композити, що зазвичай складаються з твердих та полімерних компонентів, широко використовуються із-за можливості ефективного керування параметрами композитів – як електричними, так і механічними. В електроніці широко використовують композити провідник-діелектрик із керованою електропровідністю, п'єзоелектричні, піроелектричні і п'єзомагнітні композиційні матеріали. Переваги композитів – це високі коефіцієнти зчеплення, механічна гнучкість, унікальні п'єзо-, піро-, магніто-керувальні коефіцієнти.

Класифікація різних композиційних структур провадиться за їх зв'язністю (англ. *connectivity*), рис. 1.48. У разі двохкомпонентного композиту, зв'язність кожного компоненту визначається таким чином: якщо компонент пов'язаний сам із собою в усіх  $X$ ,  $Y$  і  $Z$  напрямках, то він позначається цифрою «3», а якщо компонент пов'язаний тільки у напрямку  $Z$ , то він позначається цифрою «1». Відсутність зв'язку між компонентами позначається як «0».

З такого запису двофазний композит ототожнюється з двома числами:  $m$ - $n$ . Число  $m$  позначає зв'язність активного компонента: наприклад, у разі п'єзокомпозиту це – п'єзоелектрик, а у разі пірокомпозиту це – піроелектрик). Число  $n$  – це позначення неактивного компоненту (наприклад, це полімер).

Розглядаються декілька типів двофазних композитів: 0-0, 1-0, 2-0, ..., 3-2, 3-3, як то показано на рис. 1.48. Наприклад, композит класу 0-0 зображено у вигляді двох регулярно розташованих у просторі заштрихованих і незаштригованих кубиків: кожний з них ніде не стикається з таким же кубиком.

У той час для композиту класу 1-0 характерним є зв'язок однакових заштригованих кубиків: вони пов'язані один з одним вздовж  $Z$  напрямку, і так далі. Структура класу 2-2 вказує на те що п'єзоелектричні та полімерних листи укладаються поперемінно, а клас 3-3 нагадує схожий на джунглі тренажерний зал: як хаотичний як для п'єзоелектричної, так і для полімерної компонент, що вбудовані у 3D структуру полімеру.



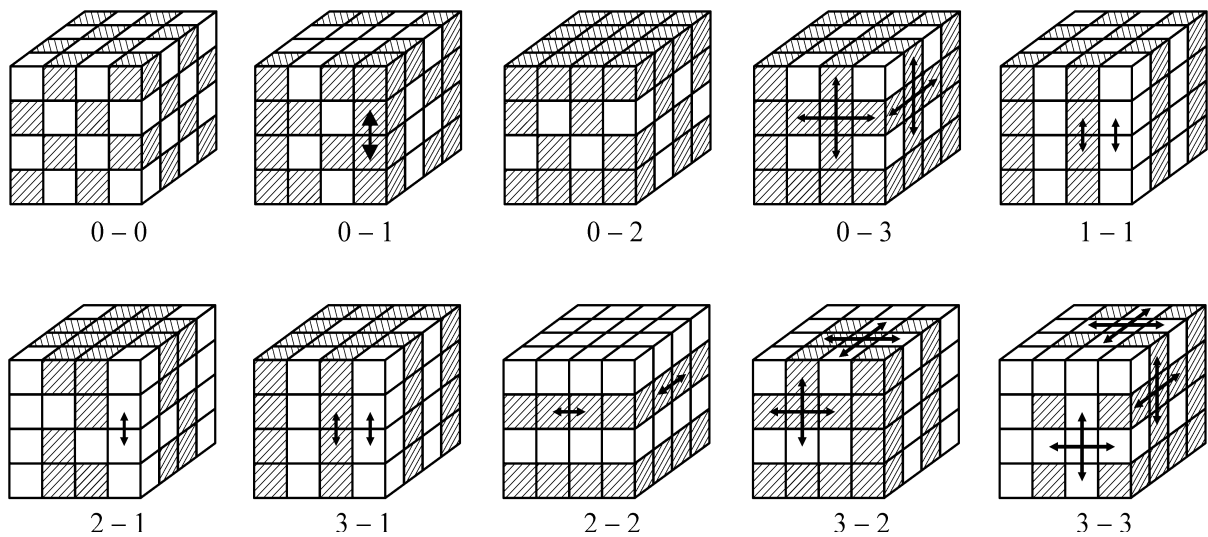


Рис. 1.48. Класифікація двофазних композитів за принципом зв'язності

Важливий для практичного застосування композит класу 1-3 має структуру, в якій п'єзoeлектричні стрижні (одномірно пов'язані) розташовані у 3-розмірно пов'язаній полімерній матриці (рис. 1.49). Часто використовуються також п'єзокompозити із зв'язністю 3-1. Вони можуть всередині мати п'єзокераміку у формі бджолиних стільників і заповнені одновимірною пов'язаною полімерною фазою (рис. 1.50).

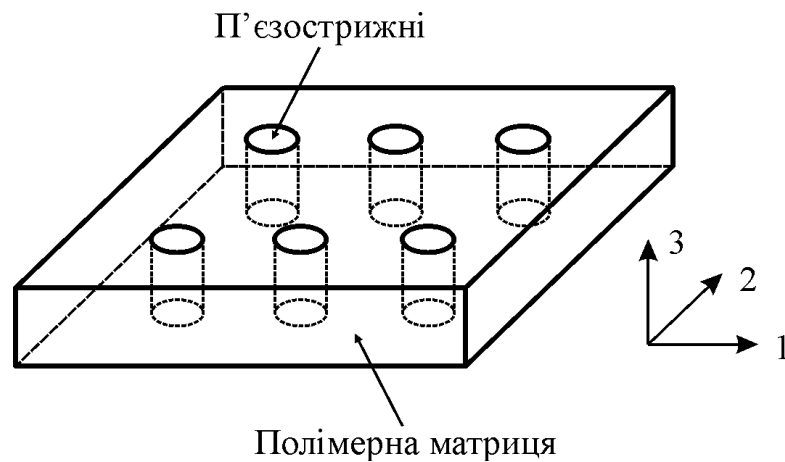


Рис. 1.49. Композит із зв'язністю 1-3, що складається з п'єзoeлектричних стрижнів та полімеру

Вплив на властивості композиту зв'язності та властивостей компонентів можна поділити на три основних ефекти: ефект суми, ефект комбінації і ефект добутку.

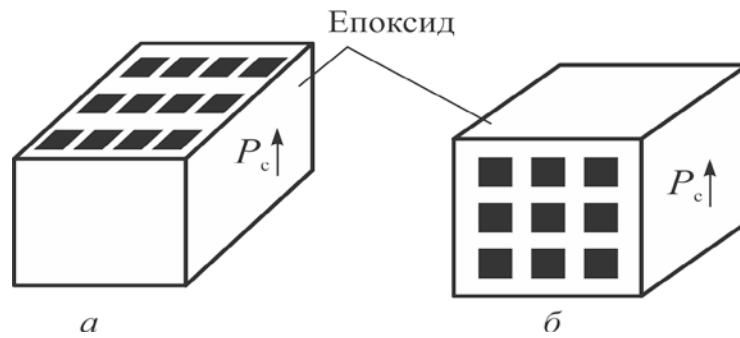


Рис. 1.50. Композит із зв'язністю 3-1 із різною конфігурацією електродів паралельною (а) і послідовною (б) до спонтанної поляризації

**1. Ефект суми.** Розглядається лише одна з багатьох фізичних властивостей композиту та компонентів.

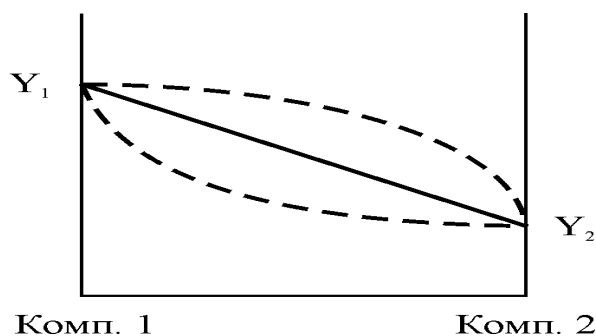


Рис. 1.51. Ефект суми у двокомпонентному композиті

Якщо припустити, що компонента 1 має властивість, що характеризується параметром  $Y_1$ , а компонента 2 – параметром  $Y_2$ , то у композиті спостерігається деяке проміжне «вихідне значення» цього параметра – між  $Y_1$  і  $Y_2$ . У разі двокомпонентної системи властивості компонентів перетворюються у композиті в сумарну функція  $Y^*$ , зображену на рис. 1.51.

При цьому ефекті залежність отриманого у композиті параметру від об'ємної частки компонентів може характеризуватись не тільки лінійною залежністю, але мати увігнуту або опуклу форму. Важливе лише те, що усереднене значення параметру  $Y^*$  у композиті не буде ні більшим за значення  $Y_1$ , ні меншим, ніж  $Y_2$ .

Наприклад, розглядається діелектрична проникність  $\epsilon^*$ , отримана у композиті з часток рутилової кераміки, у якої  $\epsilon_1 = 100$ , у суміші з полімером поліетиленом з  $\epsilon_2 = 2,5$ . Діелектрична проникність композиту залежить від об'ємної частки кераміки, але не може перевищити значення  $\epsilon_1$ .

**2. Комбінаційний ефект.** Компоненти композиту характеризується двома різними властивостями:  $Y$  і  $Z$ . У цьому разі, в деяких випадках,

усереднене значення деякого *вихідного* параметру, отриманому в композиті, може перевищувати параметри обох компонентів композиту. Це підвищення вихідного параметру залежить від відношення  $Y/Z$ , яке залежить від обох параметрів  $Y$  і  $Z$ .

Як показано на рис. 1.52, можна припустити, що параметри  $Y$  і  $Z$  описуються відповідно опуклою та увігнутою залежністю.

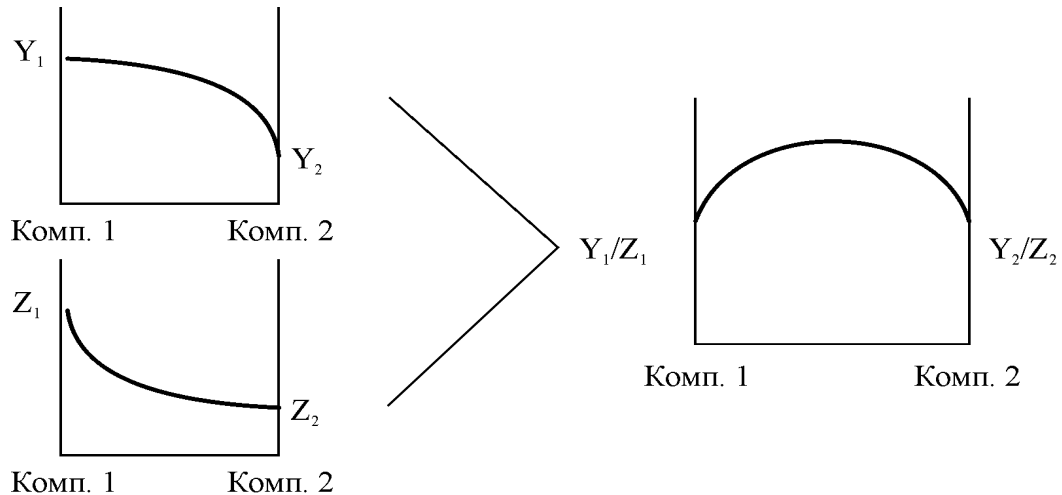


Рис. 1.52. Комбінаційний ефект у двофазних композитах

Комбінація значень  $Y/Z$  призводить до максимуму цього відношення за деяких проміжних співвідношеннях об'ємів компонентів. Наприклад, у деяких п'єзокомпозитах комбінуються властивість активної компоненти (п'єзомодуль) і діелектрична проникність полімеру. У результаті п'єзочутливість композиту, що залежить саме від відношення п'єзомодуль/проникність, значно зростає. Композит має суттєву перевагу перед властивостями компонентів. Більш детальна інформація про такі ефекти розглядається далі.

**3. Ефект добутку.** У двокомпонентному композиті, де в одному з компонентів суттєва деяка властивість  $Y$  (якої немає у другому компоненті), зате у другому компоненті присутня зовсім інша властивість  $Z$  (якою перший компонент не володіє), можна розраховувати на появу абсолютно нових функцій, що створені композитною структурою – це й є ефект добутку.

Наприклад, на основі цієї концепції, був розроблений магніто-електричний композитний керамічний матеріал, що складається з магнітної компоненти із значним магнітострикційним ефектом ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , що не є п'єзоелектриком) і п'єзоелектричної компоненти ( $\text{BaTiO}_3$ , що не проявляє помітних магнітних властивостей). Під час дії магнітного поля на цій

композит, ферит кобальту породжує магнітострикцію, яка передається титанату барію як механічна напруженість, що й призводить до генерації електричного заряду і електричної напруги через п'єзоелектричний ефект у  $\text{BaTiO}_3$ . Таким чином, завдяки композиційному матеріалу були створені недорогі керамічні датчики для моніторингу магнітного поля.

## Узагальнення

1. До твердих тіл відносяться, перш за все, кристали, а також й полікристали, кераміка, стекла, композити, аморфні речовини та деякі речовини, компактовані з нанокристалічних структур.

2. Кристали характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої побудови. Тому кристали можна описувати тривимірною ( $3D$ ) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування – елементарна комірка з кількох атомів нібито «нескінченно» транслюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну решітку.

3. Полікристали складаються з великої кількості невеликих кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів, на перший погляд, здається неупорядкованою, але мікроскопічні складові цієї структури (кристаліти, блоки) являють собою малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і такими ж властивостями, що й великий монокристал.

4. Склоподібний та аморфний стани твердих тіл характеризуються відсутністю далекої (трансляційної) симетрії. Ці тіла характеризуються не далеким порядком у розміщенні атомів (як кристали) але *ближнім* порядком.

5. Для двохвимірних ( $2D$ ) систем строго впорядкована структура можлива тільки в площині. Якщо ж така планарна система є нановимірною та багатократно повторюється в напівпровідниковому кристалі (створюючи надструктуру), то її електронні властивості можуть характеризувати так звану «квантову яму», яка теж має відношення до  $2D$  наноструктур.

6. До одновимірних ( $1D$ ) наноструктур належать лінійні (дротоподібні) системи, в яких трансляційне впорядкування спостерігається лише вздовж одного напрямку, наприклад, нанотрубки.

7. Відомі також системи, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямів є співмірними із відстанню між атомами. Такі нульвимірні (0D) системи можуть бути «квантовими точками», у яких впорядковані лише  $10 \dots 10^3$  атомів.

8. Створення кристалічних та інших впорядкованих тіл із атомів супроводжується зменшенням енергії у порівнянні з невзаємодіючими атомами. При цьому мінімальній енергії відповідає певне розташування атомів один щодо одного, якому відповідає істотний перерозподіл електронної густини.

9. Згідно електронній теорії валентності, міжатомний зв'язок виникає за рахунок перерозподілу електронів валентних орбіталей, у результаті чого виникає стійка електронна конфігурація благородного газу (октет) за рахунок утворення іонів, або утворюються спільні для атомів електронні пари.

10. Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою електричної взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні сили *притягання*, а на малій відстані – різко зростає *відштовхування* між частинками. Баланс між далекодієвим притяганням та короткодійним відштовхуванням зумовлює основні властивості тих чи інших твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їх валентних електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називається *хімічним зв'язком*.

11. В основі класифікації твердих тіл на метали, діелектрики та напівпровідники лежить просторовий розподіл валентних електронів. У *молекулярних* кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул. Навпаки, у *металах* орбіти валентних електронів зі зближенням атомів перекриваються між собою; внаслідок цього валентні електрони приблизно рівномірно розподіляються у просторі між атомами і описуються загальною хвильовою функцією. Вважається, що у металах утворюється *електронний газ*.

12. *Іонні кристали* являють собою хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного зв'язку є найбільш далекодієвими: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню. Подібно молекулярним кристалам, іонні кристали характеризуються

розподілом електронного заряду, практично повністю локалізованим поблизу іонів.

13. *Ковалентні кристали* мають, у принципі, таку ж природу зв'язку, як і метали – валентні електрони стають спільними для атомів. Сили притягання у разі ковалентного зв'язку не такі далекодійні, як у разі іонного зв'язку. Ковалентний зв'язок (що інакше зветься – атомним або гомеополярним зв'язком) утворюється перекриттям (усупільненням) пари валентних електронних хмар. Забезпечують цей зв'язок електронні хмари (електрони), що називаються загальною електронною парою. При утворенні ковалентного хімічного зв'язку важливу роль у зменшенні повної енергії грає обмінна взаємодія.

14. *Ван-дер-ваальсовий зв'язок* існує завжди і (за відсутністю валентних зв'язків) він стає основним типом хімічного зв'язку для молекулярних кристалів. Сили притягання у разі такого зв'язку порівняно близькодійні та слабкі порівняно із звичайними валентними силами, вони адитивні і не насичуються, як валентні зв'язки. Для неполярних молекул сили притягання виникають внаслідок взаємної деформації електронних оболонок. Оскільки через електронну поляризованість визначається також оптична дисперсія, то й сили притягання такого типу називають дисперсійними. Для полярних молекул в енергію взаємодії вносить вклад орієнтаційна взаємодія. Існує ще взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем іншої молекули – це індукційна взаємодія.

15. *Водневий зв'язок* реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі або із електронегативними атомами P, O, N, Cl, S, що належать іншій молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном  $H^+$  – протоном.

16. *Дефекти* в кристалах утворюються у процесі їх росту під впливом теплових, механічних і електричних полів, а також під час опромінення нейтронами, електронами, рентгенівськими променями або ультрафіолетом (радіаційні дефекти). Розрізняють точкові дефекти (нульвимірні), лінійні (одновимірні), дефекти, що утворюють у кристалі поверхні (двовимірні), і об'ємні дефекти (тривимірні).

17. Частина атомів або іонів кристалу може бути відсутньою у місцях, що відповідають ідеальній схемі кристалічної ґратки. Такі дефектні місця називаються *вакансіями*. У кристалах можуть бути присутні також чужорідні (домішкові) атоми або іони, що заміщують основні частки, які утворюють кристал, або впроваджуються між ними. *Точковими дефектами* в кристалах можуть бути також власні атоми або іони, що змістилися з нормальних положень (міжвузельні атоми та іони), а також центри забарвлення – комбінації вакансій з електронами (*F*-центри), із домішковими атомами й електронами провідності або з дірками (*V*-центри). Центри забарвлення можуть бути викликані також опроміненням кристалів.

18. *Дислокації* можуть виникати у процесі росту кристалу, під час його пластичної деформації й у багатьох інших випадках. Дислокації можуть бути також місцями скупчення домішок. Розподіл і поведінка дислокацій під час зовнішніх впливів визначає важливі механічні властивості кристалу, зокрема такі як міцність, пластичність і ін. Рухливість дислокацій визначає *пластичність* кристалів, скупчення дислокацій виникають у місцях найбільших внутрішніх напружень, які можуть привести до руйнування кристалів. Проблему пластичного (тобто необоротного) плину кристалів металу вдалося вирішити, зв'язавши її з рухом дислокацій. Дислокації перешкоджають процесам намагнічування й електричної поляризації завдяки взаємодії з границями доменів.

19. *Дефекти* в кристалах викликають пружні деформації структури, що обумовлюють, у свою чергу, появу внутрішньої механічної напруги. Наприклад, точкові дефекти, під час взаємодії з дислокаціями підвищують або знижують міцність кристалів. Дефекти у кристалах впливають на спектри поглинання та люмінесценції, на розсіювання світла у кристалі тощо, змінюють електропровідність, теплопровідність, сегнетоелектричні та феромагнітні властивості і та ін.

20. *Вакансії* в кристалах зазвичай називають *дефектами Шотткі*. Процес утворення таких вакансій можна уявити собі, наприклад, як переміщення атома з об'єму кристала на поверхню, де він розміщується у потенціальному вузлі решітки, займаючи його. Для більшості кристалів енергія утворення вакансій становить близько 1 еВ. До дефектів, що виникають за *механізмом Френкеля* відносять міжвузлові атоми або іони в кристалі.

21. *Полярони* – це зв'язані з кристалічною решіткою носії електричного заряду (частіше за все вони є зв'язаними електронами). Полярони не є «статичними» дефектами кристалу, тому що вони значно більш мобільні, ніж вакансії та міжвузлові іони. *Екситони* також можна трактувати як мобільні точкові дефекти кристалів. У разі екситону іон в ідеальному кристалі не порушує свою локалізацію, але значно відрізняється від своїх сусідів порушенням свого електронного стану. Переміщення екситона по кристалу не зв'язано зі зміною положення іонів, і тому він (як і полярон) має набагато більшу рухливість, ніж вакансії, міжвузлові атоми і домішки заміщення.

22. *Крайова дислокація* є межею однієї «зайвої» атомної площини, що якби розклинює кристал. Вона відповідає рядові незбіжних атомів уздовж краю додаткової неповної площини атомів у межах кристалу. *Гвинтова дислокація* являє собою результат зрушення частини однієї ділянки в кристалі щодо іншої. Вона відповідає осі спіральної структури в кристалі з перекручуванням, що приєднується до рівнобіжних площин.

23. *Тверді розчини*. У кристалах або полікристалах можлива присутність не однієї, а, наприклад, двох компонент (для металів це сплави). Тверді розчини *впровадження* утворюються у результаті того, що атоми елементу, що розчиняється, розміщуються між атомами решітки розчинника. Тверді розчини *заміщення* утворюються шляхом часткового заміщення атомів домішки атомами розчинника. Такий процес може відбуватися без виникнення в решітці значних напруг тільки у тих випадках, коли атоми не розрізняються значно за розмірами.

24. *Політипами* називають структури, побудовані з однакових структурних елементів, але з різною послідовністю їх розташування. Параметри решітки політипів у площині шару є незмінними, але у напрямку, перпендикулярному до шарів, параметри решітки різні, хоч вони завжди кратні відстані між найближчими шарами.

25. *Ізоморфізм і поліморфізм*. Властивість хімічно близьких атомів, іонів чи інших структурних елементів заміщати один одного у кристалічній решітці і утворювати кристали неперервно-змінного складу називається ізоморфізмом. Поліморфізмом називається властивість деяких речовин існувати у декількох кристалічних фазах, що відрізняються за симетрією структури і за фізичними властивостями. Поліморфні



модифікації елементів називаються алотропними. Зміна зовнішніх умов викликає *поліморфне перетворення*. Під час таких перетворень (що зазвичай є фазовими переходами першого роду), відбувається виділення або поглинання тепла, а також стрибком міняються внутрішня енергія й ентропія, та інші фізичні властивості. Існують і такі поліморфні модифікації, що досить мало відрізняються за зовнішнім виглядом і за фізичними властивостями. Поліморфні переходи між ними є переходами другого роду і характеризуються як переходи типу «порядок-безпорядок».

26. *Симетрія* структури кристалів або текстур зумовлює симетрію їх фізичних властивостей. Тому властивості твердих тіл можуть бути описані тільки з урахуванням особливостей їх симетрії. Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їх фізичними властивостями встановлюється *фізичною кристалографією*. У кристалофізиці формулюються принципи, що встановлюють зв'язок симетрії кристалів й фізичних явищ, симетрії причини й відгуку, основними з яких являються принцип Неймана та принцип Кюрі.

27. Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією був сформульований Нейманом: симетрія фізичних властивостей кристала не нижче симетрії його структури. Це означає, що структура кристала містить у собі всі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії). Тому за точковою симетрією кристала можна передбачити, які фізичні ефекти відомої симетрії можуть мати місце.

28. Відповідно до принципу Кюрі, кристал, що знаходиться під впливом зовнішнього впливу, має ті елементами симетрії, які є загальними для кристала у відсутності впливу і для самого впливу. Тобто, в системі «кристал – вплив» залишаються лише їх спільні елементи симетрії.

29. *Елементом симетрії* кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії і центр симетрії (центр інверсії). *Операцією симетрії* називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві частини фігури, що суміщаються, симетричні. Операції *точкової симетрії* залишають на місці, принаймні, одну точку кінцевої фігури. Це точка перетинання всіх елементів симетрії.

30. Для тривимірних фігур у якості симетричної перебудови (або операції симетрії) вибирають повороти і дзеркальні повороти, або повороти й інверсні повороти, а також відбиття у площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії), до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

31. *Площиною симетрії* називають площину дзеркального відбиття, що здійснює суміщення симетрично однакових точок (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати через  $P$ ). Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають літерою  $m$ , вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

32. *Поворотною віссю симетрії  $n$ -го порядку* називається вісь  $L_n$ , з поворотом навколо якої на деякий кут  $\alpha = 360^\circ/n$ , названий елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно рівних) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...,  $\infty$ , де числа вказують на порядок осі.

33. *Центр симетрії* (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки яку позначають символом  $\bar{1}$  ( $C$ ). Вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, попадає в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях.

34. *Класом симетрії* називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати елементарну комірку і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну решітку. Трансляціями називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала. Повний набір елементів симетрії -якої матеріальної фігури називається групою (видом) симетрії цієї фігури.

35. Кристали і текстури із центром симетрії не можуть бути п'єзо-електриками. У відсутності зовнішніх впливів тільки *нецентросиметричні* структури здатні до п'єзоефекту і лінійного електрооптичного ефекту.

36. *Квазікристали* демонструють особливий, новий тип симетрії, відмінний від усіх перерахованих випадків. В них виявляються елементи

симетрії, що раніше вважалися неможливими. Сформоване представлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії 5-го, 7-го і більш високих порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму). Але у квазікристалах спостерігаються осі симетрії 5-го, 8-го і більш високих порядків.

37. *Наноматеріали* почасти являють собою малі частинки речовини (кластери), що складаються з 10...1000 атомів, і їх властивості залежать від числа атомів у кластері та їх взаємного розташування. Від розміру нанокластера залежить також його форма і симетрія.

38. Для електронної техніки, медичного обладнання та вимірювальної техніки дуже важливі композиційні матеріали, що складаються як із активного елементу (наприклад, п'єзоелектрика), так із інших компонентів (зазвичай – полімерних). За принципом зв'язності композиційні матеріали поділяються на декілька класів.

39. Нові фізичні і технічні властивості композитів, що забезпечують їм у деяких застосуваннях перевагу перед кристалами, керамікою та полімерними матеріалами, класифікуються у три типи ефектів – ефект суми, комбінаційний ефект та ефект добутку.

#### **Контрольні питання**

1. Природа зв'язків атомів у твердих тілах
2. Молекулярні і металічні зв'язки.
3. Іонні і ковалентні зв'язки.
4. Змішаний іонно-ковалентний зв'язок.
5. Ван-дер-ваальсовий і водневий зв'язки.
6. Дефекти структури кристалічної ґратки.
7. Нульмірні дефекти.
8. Акцептори і донори.
9. Полярони і екситони.
10. Одновимірні дефекти.
11. Двовимірні і тривимірні дефекти.
12. Симетрія, індекси Міллера і принцип Неймана.
13. Кристалографічна та кристалофізична установки кристала.
14. Обернена решітка.
15. Основні кристалічні структури металів.
16. Основні кристалічні структури напівпровідників.
17. Основні кристалічні структури діелектриків.
18. Структура і симетрія квазікристалів і наноматеріалів.
19. Основні кристалічні структури вуглецю.
20. Симетрія композитів.

## 2. Механічні та теплові властивості твердих тіл

### Зміст

- 2.1. Тензор механічних напружень
- 2.2. Тензор механічних деформацій
- 2.3. Пружна жорсткість і пружна податливість
- 2.4. Пружні хвилі у кристалах
- 2.5. Основні теплоенергетичні характеристики твердого тіла
- 2.6. Теплове розширення твердих тіл
- 2.7. Теплоємність кристалів
- 2.8. Теплопровідність твердих тіл

До механічних властивостей, що відбивають *внутрішні зв'язки* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість.

Теплові властивості, що обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю.

Механічні властивості твердих тіл характеризують їх *реакцію на* прикладене *навантаження*. Відомості про механічні властивості твердих тіл важливі для розуміння природи сил їх хімічного зв'язку, для вивчення теплових характеристик твердих тіл і т.д. Знання механічних властивостей необхідно також для застосування твердих тіл як конструкційних матеріалів. Наприклад, *міцність* характеризує таке значення механічного напруження, що викликає руйнування твердого тіла. Однак ще до їх руйнування тверді тіла демонструють *пружність* – властивість повністю відновлювати свою форму після зняття прикладеного до них зовнішнього навантаження. Якщо ж зовнішня діюча сила достатньо велика, то перед руйнуванням звичайно спостерігається ще й *пластичність*: зміна форми твердого тіла відбувається не миттєво, але з певною швидкістю (лише на кінцевій стадії пластичного деформування відбувається руйнування). Для конструкційних матеріалів важливі й інші механічні характеристики: твердість, механічна втомлюваність, радіаційна стійкість та ін.

Механічні властивості, особливо *пружні*, визначають практичне використання кристалів в електроніці (п'єзоелектроніці, акустоелектроніці, акустооптиці, тощо). Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, але обмежитись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частоти меншої за  $10^{12}$  Гц,

яка вища від частот експлуатації звичайних пристроїв електроніки (до  $10^{11}$  Гц).

Деформування твердого тіла змінює взаємне розміщення атомів, внаслідок чого у ньому виникають сили, які намагаються повернути тіло у вихідне положення. Сили, що виникають у деформованому тілі, називають внутрішніми. Величину цих сил, розраховану на одиницю площі, називають *напруженнями*. Якщо внутрішні сили та відносні деформації, які виникають під дією зовнішніх сил, швидко спадають до нуля у разі зняття зовнішніх сил, то це є випадок так званого *ідеально пружного тіла*. В ідеально пружних тілах реалізується закон Гука: відносні деформації пропорційні механічним напруженням, а їх поведінка в процесі деформації не залежить від швидкості деформації. Для аналізу закону Гука у твердих тілах необхідно ввести поняття тензорів напружень та деформації.

## 2.1. Тензор механічних напружень

Далі розглядаються моделі пружної поведінки твердого тіла у припущенні, що напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги. У теорії пружності, яка вивчає явища, що відбуваються із виникненням механічних напружень у деформованих тілах, міжатомні сили розглядаються як близькодійочі. Тому сили, що діють на певну частину тіла з боку інших частин, передаються безпосередньо через поверхню тіла. Такі сили пропорційні площині поверхні тіла, а їх значення, віднесені до одиниці поверхні площини, називають напруженням. Напруження є *однорідним*, якщо сили, які діють на поверхню елемента певної форми та орієнтації, не залежать від положення вибраного елемента в тілі. Якщо вказана умова не виконується, то напруження називають *неоднорідним*. Оскільки тверді тіла анізотропні, то й напруження залежить від відповідного напрямку у кристалах. Якщо сили, що діють на поверхню певної форми і орієнтації, не залежать від положення цього елемента в твердому тілі, то таке напруження однорідне.

Уводиться уявлення про *тензор механічних напружень* для структур різної розмірності, відповідні пояснення подані на рис. 2.1.

Спочатку доцільно розглянути *одновимірну* структуру (потім двовимірну і, нарешті, тривимірну). Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 2.1, а. Механічне напруження – не вектор і тому

позначається *парою* стрілок, однакових за величиною і протилежних за напрямом. Тому механічне *напруження*, на відміну від вектора-сили, не спонукає до механічного руху, і стрижень залишається нерухомим. Напруження прагне або розтягнути стрижень ( $X > 0$ ), або стиснути його ( $X < 0$ ). Одиниця виміру одновимірного напруження пов'язана з одиницею сили:  $X = \text{Н/м}^2$  ([Н] – ньютон).

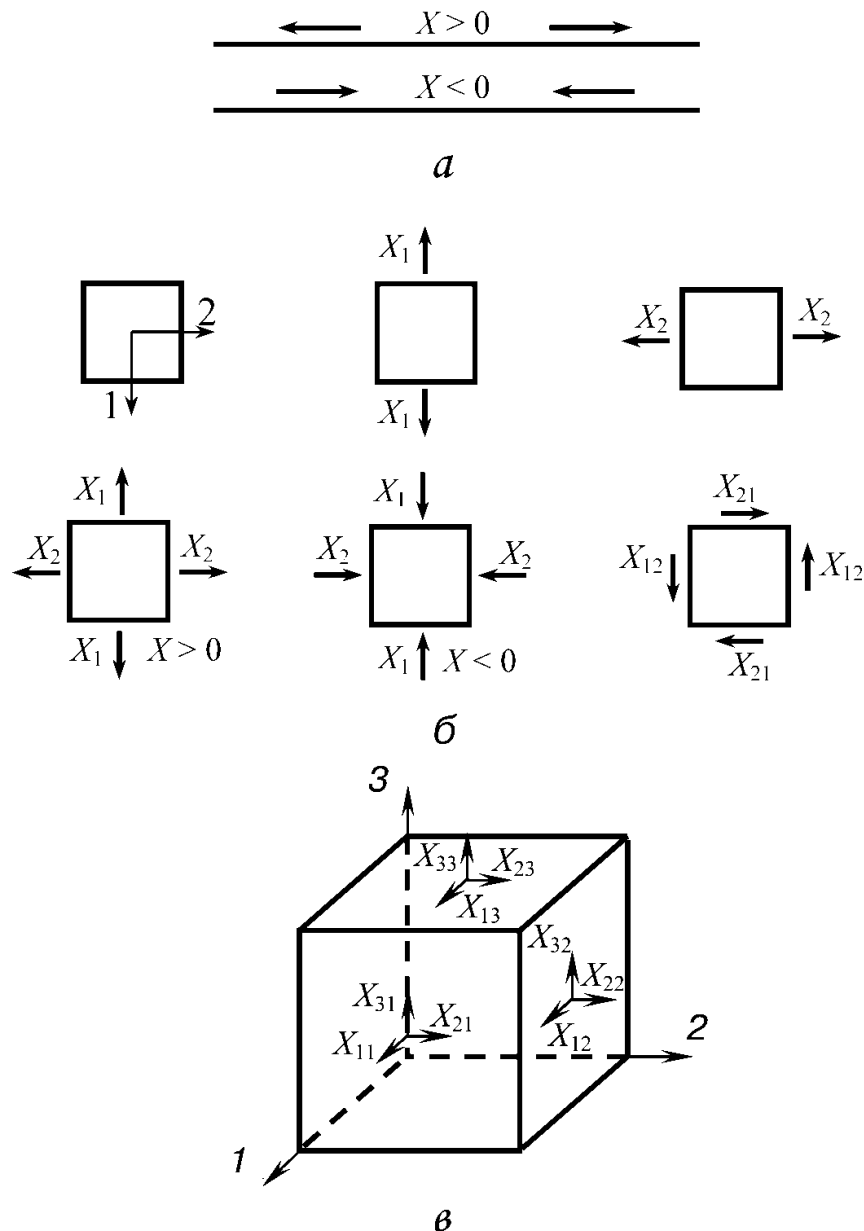


Рис. 2.1. Однорідні механічні напруження в твердому тілі:  
 а – одновимірна модель; б – двовимірна модель; в – тривимірна модель

Одновимірна модель – це не тільки ідеалізація, використовувана для спрощення розгляду. Сучасні «активні матеріали» іноді застосовують у вигляді «квазі-одновимірних» протяжних маленьких кристаликів. Застосовувані у техніці п'єзоелектричні *композити* часто містять у собі

орієнтовані п'єзоелектричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, одновимірний розгляд напруження (рис. 2.1, *а*) має не тільки теоретичне, але й практичне значення. Як видно із рис. 2.1, задавати механічні напруження у цьому разі не складно.

У **двовимірному** кристалі характер напружень дещо інший. Напруження *стискання-розтягання* на рис. 2.1, *б* показано як незалежні уздовж двох взаємно перпендикулярних осей (у загальному випадку напруження стискання-розтягання можна *розкласти на компоненти* по цих осях). Крім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили  $X_{12}$  і  $X_{21}$ . З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазі-двовимірного» кристала не відбувається) впливає рівність:  $X_{12} = X_{21}$ .

У плоскій (*планарній*) моделі одиниця механічних напружень залишається такою ж:  $[X] = \text{Н/м}^2$ . Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного об'єкту, важливий не тільки для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленню про реальні елементи – *плівки*. Напівпровідникові та металічні плівки широко застосовуються у мікроелектроніці. Для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах, а також у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях* застосовують п'єзоелектричні плівки. Їх отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (звичайно на кремній, захищений оксидом кремнію) за досить високих температур. У результаті плівки, охолодившись до робочих температур, стають *механічно напруженими*, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються. Проте ці плівки широко застосовують в *акустoeлектроніці*.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (**тривимірні**) кристали й текстури. Механічне напруження й у цьому разі визначається силою, прикладеною до одиночної площі, і має розмірність  $[X] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Теоретичний розгляд припускає, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала). Компоненти цих напружень (сили, що діють на протилежні грані куба) зрівноважують одна одну.

У твердому тілі виділяється одиничний куб з ребрами, паралельними до осей координат (рис. 2.1, *в*). У припущенні, що напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги, зовнішні напруження (що діють з боку зовнішніх частин куба через кожну

грань куба) передаватимуться в його внутрішню частину. Ці напруження можна розкласти на три компоненти.

*Нормальні компоненти* механічних напружень позначають *однаковими індексами*:  $X_{11}$ ,  $X_{22}$ ,  $X_{33}$ . Вони діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. Очевидно, що й на протилежній грані діють такі самі напруження (на рис. 2.1, в їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу  $X_{33}$  прагне розтягнути куб уздовж осі 3, то й на протилежну грань куба діє таке напруження  $|X_{33}|$ , яке спрямовано протилежно і зрівноважує  $X_{33}$ , як то показане на рис. 2.1, в.

Крім напружень, спрямованих по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, спрямовані по дотичній до граней розглянутого куба. Це  $X_{13}$  і  $X_{23}$  на верхній грані куба (рис. 2.1, в), компоненти  $X_{31}$  і  $X_{21}$  на передній грані та  $X_{12}$  і  $X_{32}$  на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважені, щоб не виникали обертальні моменти (за умовами розгляду моделі). Ці компоненти механічних напружень утворюють **тензор другого рангу**  $X_{mn}$  (як і тензор діелектричної проникності).

Однак цей тензор за своєю фізичною суттю відрізняється від тензорів  $\epsilon_{mn}$ ,  $\mu_{mn}$  і  $\sigma_{mn}$ , структура яких узгоджується із внутрішньою симетрією кристала. Тензори діелектричної і магнітної проникності, як і тензор електропровідності – це *матеріальні тензори*, у той час, як тензор механічних напружень – *польовий тензор*, що фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то  $X_{mn} = X_{nm}$ , тобто тензор напружень, можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор  $\epsilon_{mn}$ , цей тензор характеризується поверхнею другого порядку

$$X_{11} x^2 + X_{22} y^2 + X_{33} z^2 = 1,$$

де  $X_{11}$ ,  $X_{22}$  і  $X_{33}$  – *компоненти* матриці, зведеної до діагонального вигляду. Однак залежно від знаків  $X_{mn}$  ця поверхня може бути не тільки еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперболоїдом, у той час, як характеристична поверхня матеріальних тензорів  $\epsilon_{mn}$  та  $\sigma_{mn}$  – завжди еліпсоїди.



Якщо всі компоненти тензора  $X_{ij}$  зведено до головних осей, слід розглянути наступні важливі і прості приклади (рис. 2.2):

*Лінійно-напружений стан* (одноосьове напруження), матрицю якого зображено на рис. 2.2, а. Прикладом може служити також рис. 2.1, а, на якому показано розтягування однорідного стрижня.

*Площинно-напружений стан* (двохосьове напруження). Приклад і відповідну матрицю показано на рис. 2.2, б.

*Об'ємно-напружений стан* (тривісне напруження). Матрицю  $X_{mn}$  і приклад показано на рис. 2.2, в.

*Гідростатичний тиск*, за якого  $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$ , де  $p$  – питомий тиск. Приклад цього випадку й відповідна матриця аналогічні рис. 2.2, в, але напрямки  $X_{mn}$  у разі гідростатичного впливу протилежні показаним на цьому рисунку й усі компоненти напруження однакові.

Напруження *чистого зсуву* показано на рис. 2.2, г; вісь зсуву перпендикулярна до площини цього рисунка.

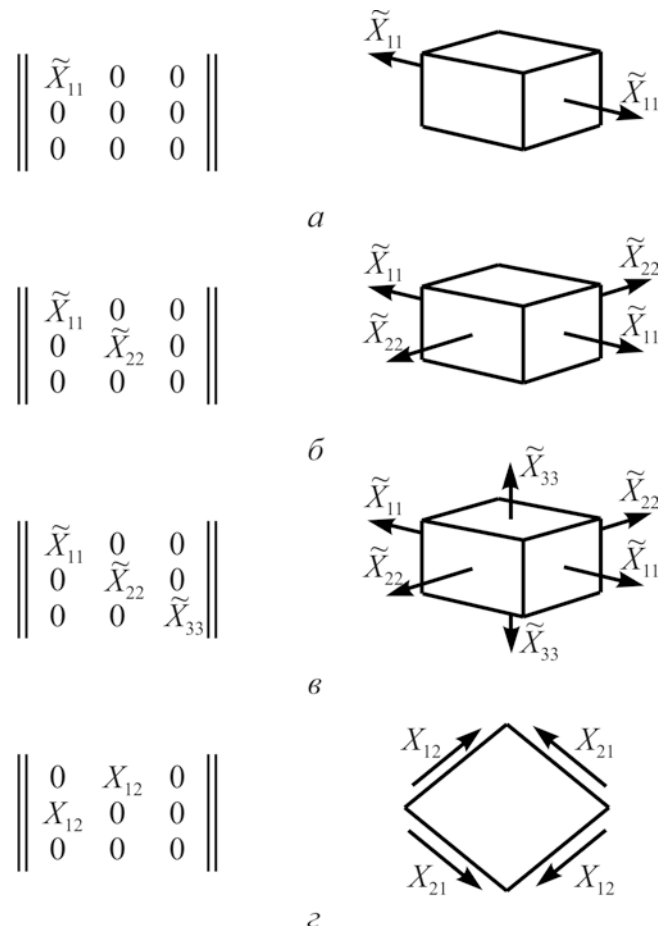


Рис. 2.2. Матричний запис тензора напруженості з геометричними поясненнями компонентів

## 2.2. Тензор механічних деформацій

Деформація твердого тіла – це зміна розташування його атомів, що призводить до зміни розмірів і форми твердого тіла. Деформації можуть виникати в результаті дії *механічних сил*, а також як наслідок дії *полів* – електричних (електрострикція), магнітних (магнітострикція) або термічних (термострикція).

Деформація називається *пружною*, якщо вона повністю зникає після зняття навантаження, що її спричиняє. Якщо ж деформація не зникає у разі знятті навантаження, то вона називається *пластичною*. Видами деформації твердих тіл є розтяг (стиск), зсув, зріз, згин і кручення. Головними видами деформації, до яких можуть бути зведені всі інші, є лінійний розтяг (або стиск) та простий зсув. Простим зсувом називають таку деформацію, коли всі шари твердого тіла, які є паралельними до вибраної площини, не викривлюючись та не змінюючи своїх розмірів, зміщуються паралельно один до одного.

Під дією механічних напружень відбувається *механічна деформація*. Розгляд деформацій також доцільно почати з *одновимірної моделі*, рис. 2.3.

На пружному стрижні *ОВ* вибирають початок координат *O*, відрізок *OA* довжиною *a* й малий відрізок *AB* довжиною  $\Delta a$ . Коли на стрижень діє механічне напруження, він розтягується однорідно (рис. 2.3). Відрізок *OA* набуває нової довжини  $a + u$ , а малий відрізок  $\Delta a$  – збільшення  $\Delta u$ . *Відносну деформацію* в будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$x = \lim_{\Delta a \rightarrow 0} (\Delta u / \Delta a) = du / da .$$

Таким чином, деформація *безрозмірна*. У деяких кристалах під дією збільшуваних напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень  $x \sim 10^{-2} \dots 10^{-1}$ . У п'єзоелектриках під дією електричного поля, що зростає аж до поля електричного пробоя, деформація може досягати  $x \sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$ .

В одновимірній моделі *лінійна деформація* може бути як деформацією *розтягування*  $x > 0$ , так і деформацією *стискання*  $x < 0$ .

Далі на рис. 2.3 розглянуто *двовимірну модель*, застосовну, наприклад, для дослідження *плівкових* мікроелектронних приладів. Так само, як і в лінійній моделі, передбачається, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні лінії – паралельними: вони однаково подовжуються (або коротшають). З розглянутої плоскої

моделі видно, що, крім *лінійної* деформації (наприклад,  $x_1$  і  $x_2$ ), можлива й *кутова* деформація:  $x_{12}$  і  $x_{21}$ . Можна показати, що *компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу*  $x_{mn}$ , де  $m, n = 1, 2$ . Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

*симетрична* відносно головної діагоналі:  $x_{12} = x_{21}$ . Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, у той час, як компоненти  $x_{11}$  і  $x_{22}$  являють собою деформацію *стискання-розтягування*.

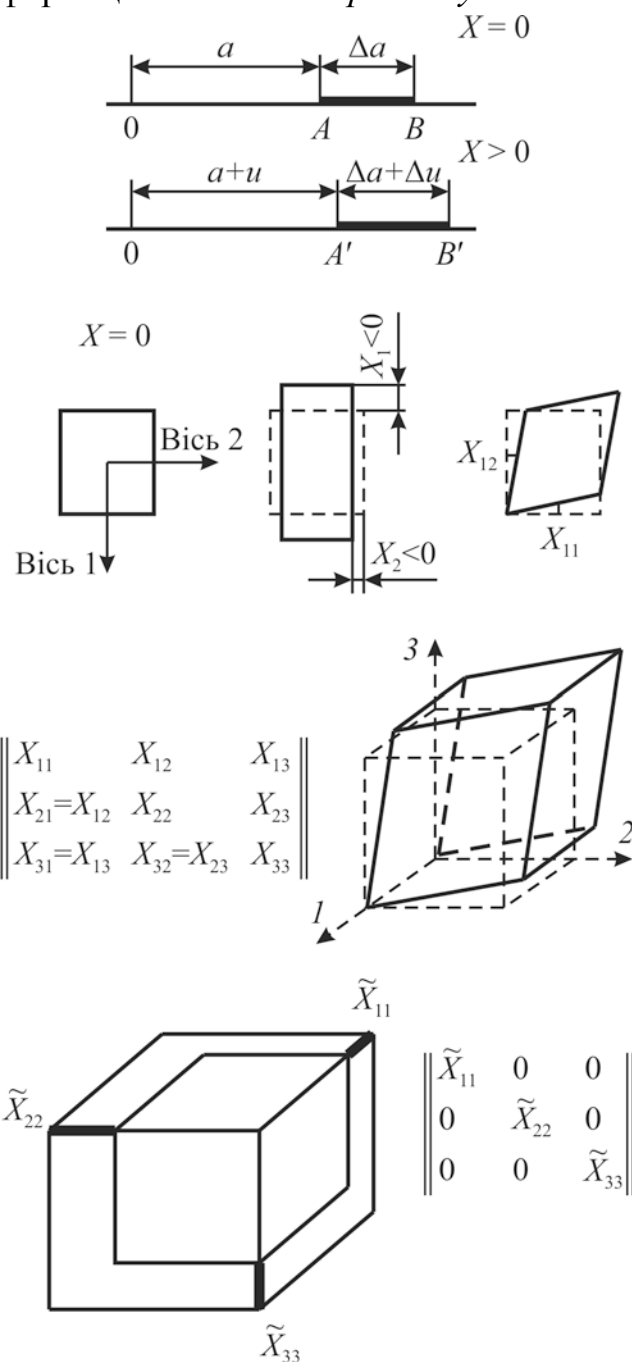


Рис. 2.3. Однорідні механічні деформації у твердому тілі: одновимірна, двовимірна і тривимірна моделі

Загальний випадок – *тривимірна деформація*, що найбільш значуща для вивчення механічних ефектів у твердих тілах. Її теж показано на рис. 2.3. Тензор  $x_{mn}$ , так само як і тензор механічних напружень, є симетричним відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора  $x_{mn}$  ( $m = n$ ) означають деформацію *розтягування-стискування*, у той час, як недіагональні члени тензора  $x_{mn}$  ( $m \neq n$ ) характеризують різні зсувні деформації.

Аналогічно тензорові напружень симетричний тензор  $x_{mn}$  можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка у разі додатних коефіцієнтів  $x_{mn}$  є еліпсоїдом. Зведену до головної діагоналі матрицю  $x_{mn}$  і відповідний їй елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, також показано на рис. 2.3. Головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямкам в елементарній ділянці кристала.

Вище були розглянуті лише *пружні деформації*, за яких існує лінійна залежність між відносною деформацією  $x$  і механічним напруженням  $X$ . Така лінійність зберігається тільки до певних значень  $x_{\text{проп}}$ , що має назву границі пропорційності. Під час дальшого збільшення напружень лінійність порушується у зв'язку з появою *непружних деформацій* і виникненням нових станів речовини.

Якщо під час деформації виникають необоротні явища у кристалах, то це означає, що деформація *пластична*. Деформація називається пластичною, якщо після зняття навантаження тіло не відновлює повністю свою форму – зберігається залишкова деформація. Пластична деформація не підлягає закону Гука. Пояснити пластичну деформацій можна, пов'язавши її з ковзанням або зсувом окремих частин кристалічної решітки по певних площинах. При цьому геометрична координація атомів, як правило, залишається незмінною, оскільки зсув відбувається на ціле число міжатомних відстаней. Експериментально доведено, що для монокристалів, побудованих з атомів лише одного елемента, ковзання найлегше відбувається вздовж напрямів найбільшої лінійної густини по площинах з найбільшою міжплощинною відстанню.

Граничні випадки ідеально пружного та ідеально в'язкого тіла є дуже спрощеними. В реальних твердих тілах напруження не можуть існувати нескінченно довго, ані спадати миттєво (під час зняття зовнішніх сил),

оскільки, деформуючись, структура тіл безперервно та складним чином змінюється з певною швидкістю, яка визначається природою речовини. Тому всі реальні тверді тіла у разі довільної деформації характеризуються тією чи іншою мірою пластичними властивостями. На практиці тіла вважають пружними, якщо зовнішні напруження не перевищують деякого граничного значення  $x_{пр}$ , тобто коли деформації є невеликими ( $x < 1\%$ ). Тільки за цієї умови із достатньою точністю реалізується лінійна залежність між деформацією та напруженнями.

### 2.3. Пружна жорсткість і пружна податливість

Прикладені ззовні механічні напруження  $X$  пружно й обернено змінюють форму кристала – відбувається його деформація  $x$ . За невеликої деформації виконується лінійна залежність:

$$x = sX,$$

де  $s$  – *пружна податливість*. Це співвідношення називають законом Гука: деформація  $x$  зростає (або зменшується) прямо пропорційно прикладеному механічному напруженню  $X$ . Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді:

$$X = cx,$$

де  $c$  – *пружна жорсткість*, названа також *модулем Юнга*.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження є  $\text{Н/м}^2$ , то така сама одиниця зберігається і для пружної жорсткості:  $[c] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$  (паскаль). Пружну податливість визначають відповідно як  $s = \text{Па}^{-1}$ . Для  $c$  і  $X$  іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар =  $10^8$  Па, 1 дин/см<sup>2</sup> = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто використовують одиницю *гігапаскаль* (ГПА), що дорівнює  $10^9$  Па.

Оскільки  $x_{mn}$  та  $X_{mn}$  – тензори другого рангу, то в анізотропних кристалах або текстурах можна очікувати, що кожна з дев'яти компонентів деформацій  $x_{kp}$  може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження  $X_{kp}$ :

$$x_{mn} = s_{mnkp} X_{kp}. \quad (2.1)$$

У тензорному поданні  $x_{mn}$  мають на увазі дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів. Перше з цих рівнянь:

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} + s_{1131}X_{31} + \\ + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної податливості, як і тензор пружної жорсткості, є *тензором четвертого рангу* і має  $3^4 = 81$  компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому що і тензор напружень, і тензор деформацій є *симетричними* і містять навіть у самому загальному випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно і тензор  $s_{mnpk}$ , і тензор  $c_{mnpk}$  симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnpk} = s_{kpnm} = s_{mnpk} = s_{nmpk}.$$

Отже, ці тензори містять не більше ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, і тензор, що складається із  $6 \times 6 = 36$  компонент, теж *симетричний* відносно головної діагоналі відповідної матриці. Тому кожен кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних податливості й жорсткості.

Для скорочення запису рівняння (2.1) виражають не у вигляді тензора  $s_{mnpk}$ , де  $m, n, k, p = 1, 2, 3$ , а в матричній формі  $s_{ij}$ , де  $i, j = 1, 2, \dots, 6$ . Спосіб переходу від одного запису до іншого, а також загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 2.1.

У табл. 2.1:

$$\begin{aligned} s_{mnpk} &= s_{ij} \quad (i = j = 1, 2, 3); \\ 2s_{mnpk} &= s_{ij} \quad (i \text{ або } j = 4, 5, 6); \\ 4s_{mnpk} &= s_{ij} \quad (i = j = 4, 5, 6). \end{aligned}$$

Таблиця 2.1.

Заміна тензорних індексів на матричні

Тензорні індекси $m, n \text{ або } k, p$	11	22	33	23 32	31 13	12 21
Матричні індекси $i \text{ або } j$	1	2	3	4	5	6

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (у цьому разі тензора пружної податливості):

$$s_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta c_{ij} / |c_{ij}|, \quad (2.2)$$

де  $|c_{ij}|$  – визначник матриці;  $\Delta c_{ij}$  – мінор цієї матриці без  $i$ -рядка та  $j$ -стовпця.

Пружні властивості кристалів істотно залежать від їх симетрії, причому з підвищенням симетрії кристалів значно скорочується число незалежних компонентів тензорів коефіцієнтів пружності.

Крім компонентів тензорів пружної податливості й жорсткості, у розрахунках, пов'язаних з дослідженням і практичним застосуванням п'єзоефекту, значущими є деякі **інші пружні параметри кристалів**. Але ці параметри можна розраховувати за допомогою відомих  $c_{ij}$  або  $s_{ij}$ .

**Густина пружної енергії**  $W$  деформованого (або напруженого) кристала може бути визначеною з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами  $X$  за деформації  $x$ :  $dW = Xdx$ . Після інтегрування цього виразу можна отримати

$$W = \frac{1}{2} xX .$$

Залежно від того або іншого завдання та з використанням закону Гука у двох формах:  $x = sX$  або  $X = cx$ , можна одержати рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{\text{пр}} = \frac{1}{2} cx^2 = \frac{1}{2} sX^2 . \quad (2.3)$$

Таблиця 2.2

Таблиця матричних компонент пружної жорсткості

Напруженість	Деформації					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$
$X_2$	$c_{21}$	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$
$X_3$	$c_{31}$	$c_{32}$	$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$
$X_4$	$c_{41}$	$c_{42}$	$c_{43}$	$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$
$X_5$	$c_{51}$	$c_{52}$	$c_{53}$	$c_{54}$	$c_{55}$	$c_{56}$
$X_6$	$c_{61}$	$c_{62}$	$c_{63}$	$c_{64}$	$c_{65}$	$c_{66}$

**Об'ємна стискальність**  $\langle s \rangle$  – це значущий параметр для оцінювання властивостей твердих тіл, наприклад, п'єзоелектриків для їх застосування у якості випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стискальність характеризує залежність відносної зміни об'єму  $\Delta V$  кристала під дією всебічного (гідростатичного) тиску  $p$ :  $\Delta V = -ps$ . Параметр  $\langle s \rangle$  утворюється як інваріант тензора пружної податливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}) .$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стискальність

$$\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

**Об'ємний модуль  $K$**  уводять як параметр, обернений стискальності. Його можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів  $K = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ . Об'ємний модуль пружності характеризує здатність матеріалу чинити опір зміні його обсягу. Цей важливий параметр називають також *модулем об'ємного тиску*. Модуль  $K$  характеризує здатність об'єкта змінювати свій об'єм (що *не супроводжується зміною форми*) під впливом всебічного нормально спрямованого напруження, однакового в усіх напрямках (таке виникає, наприклад, в умовах гідростатичного тиску). Модуль  $K$  дорівнює відношенню величини об'ємного напруження до величини відносного об'ємного стиснення. Слід зазначити, що модуль об'ємної пружності невязкої рідини відмінний від нуля, а для нестисливої рідини – нескінченний).

Для характеристики пружних властивостей матеріалу часто використовується **коефіцієнт Пуассона  $\nu$** . При додатку до твердого тіла зусилля розтягу воно починає поздовжньо *розтягуватись*. Під час цього (у величезній більшості випадків) поперечний переріз матеріалу *зменшується*. Коефіцієнт Пуассона показує, як саме змінюється поперечний переріз деформованого тіла при його розтяганні (або стисненні). Значення його дорівнює відношенню відносного поперечного перерізу стиснення  $e'$  (у разі одностороннього розтягнення) до відносного подовження  $e$ , тобто  $\nu = |e'|/e$ . У разі абсолютно крихкого матеріалу коефіцієнт Пуассона дорівнює 0, а для абсолютно пружного матеріалу 0,5. Наприклад, для більшості сталей цей коефіцієнт лежить близько 0,3, але для гуми він приблизно дорівнює 0,5. (Вимірюється  $\nu$  у відносних одиницях: мм/мм, м/м).

*Примітка.* Існують матеріали (переважно полімерні), у яких коефіцієнт Пуассона негативний; такі матеріали називають *ауксетиками*. Це означає, що при прикладанні зусилля розтягу поперечний переріз тіла збільшується.

Пружні властивості кристалів можуть бути розглянуті не тільки в макроскопічному наближенні, але і в рамках мікроскопічної теорії, яка явно враховує атомну будову кристалічної ґратки та взаємодію між атомами. У наближенні, в якому вважається, що сили взаємодії між атомами є центральними (тобто діють уздовж ліній, які з'єднують центри



атомів), а всі атоми ґратки є центрами симетрії, можна одержати додаткові співвідношення між коефіцієнтами жорсткості  $c_{ij}$ :

$$c_{23} = c_{44}; c_{13} = c_{55}; c_{12} = c_{66}; c_{14} = c_{56}; c_{25} = c_{46}; c_{36} = c_{45}.$$

Ці співвідношення, що зменшують на шість число незалежних компонент пружної жорсткості, називають *співвідношеннями Коші*.

Для високосиметричних кристалів і ізотропних твердих тіл використовуються й інші характеристики пружності:

**Модуль зсуву** або *модуль жорсткості* (що позначається як  $G$  або  $\mu$ ) характеризує *напружений стан чистого зсуву*, тобто, здатність матеріалу чинити *опір зміні форми* в умовах *збереження його об'єму*. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву до деформації зсуву, що визначається як зміна прямого кута між площинами, за якими діють дотичні напруження, прикладені до двох взаємно ортогональних площинок. Модуль зсуву є однією зі складових явища в'язкості.

**Модуль Юнга** ( $E$ ) характеризує опір матеріалу розтягуванню (або стиску) під час пружної деформації, або властивість об'єкта деформуватися вздовж осі при дії сили *вздовж цієї ж осі*; визначається як відношення напруги до подовження. Для кубічних кристалів  $E$  дорівнює кожній з трьох перших діагональних компонент пружною жорсткості (які однакові, як то видно з таблиці на рис. 2.4:  $E = c_{11} = c_{22} = c_{33}$ ). Часто модуль Юнга, який характеризує *здатність чинити опір* деформації розтягування (або стиснення), називають просто **модулем пружності**. У нев'язких середовищах не існує зсувного напруження, тому й зсувний модуль завжди дорівнює нулю. Це спричиняє також і рівність нулю модуля Юнга.

У разі однорідного ізотропного тіла, наприклад дрібнозернистого полікристала з безладною орієнтуванням зерен (тобто не має текстури), модулі пружності і коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках. При цьому умови величини  $E$ ,  $G$ ,  $K$  і  $\nu$  зв'язані співвідношеннями:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, K = \frac{E}{3(1-2\nu)}.$$

Отже, лише дві з цих величин є незалежними величинами, так що пружні властивості у разі *ізотропного тіла* можна визначити лише двома пружними постійними. До таких параметрів відносяться **постійні Ламе**:  $\lambda$  і  $\mu$ . Вони залежать тільки від властивостей матеріалу і зручні для

досліджень у теорії пружності, коли напруги виражені через деформації. Постійні Ламе пов'язані з різними модулями пружності формулами:

$$\mu = G, \quad \lambda = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)} = K - \frac{2G}{3}.$$

Позначення:  $E$  – модуль Юнга (модуль поздовжньої пружності),  $K$  – модуль об'ємного стиснення,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона і  $G$  – модуль зсуву. Постійні Ламе обчислюються за отриманими експериментальним шляхом значеннями модулів пружності за допомогою наведених вище залежностей.

Таким чином, гомогенні та ізотропні тверді матеріали, що характеризуються *лінійними* пружними властивостями, повністю описуються двома модулями пружності, які представляють собою пару будь-яких модулів. Якщо відома пара модулів пружності, всі інші модулі можуть бути отримані розрахунковим шляхом.

Лише для ізотропного пружного тіла число незалежних пружних постійних зводиться до двох. Однак багато кристалів, наприклад, п'єзоелектрики, анізотропні. У граничному випадку число пружних модулів анізотропного тіла, позбавленого будь-якої симетрії відносно пружних властивостей, дорівнює 21. При наявності симетрії в твердому тілі число модулів пружності скорочується. Наприклад, пружні властивості кристалів моноклінної системи визначають 13 модулів пружності, для ромбічної системи таких модулів 9 і т.д.

## 2.4. Пружні хвилі у кристалах

У зв'язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації раніше було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описувалися на основі моделі осцилятора, параметром якої є маса  $m$ , пов'язана з пружною силою  $F_x$ , що залежить від зміщення  $F_x = -cx$ :

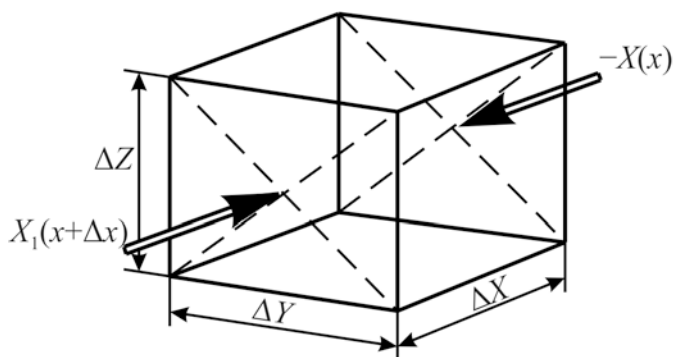
$$m (d^2x/dt^2) = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв'язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлено пружним зв'язком атомів. У підсумку плоску хвилю, що поширюється уздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом:

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

де колова частота  $\omega = 2\pi/T$  ( $T$  – період коливань) і хвильове число  $K = 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  – довжина хвилі). Частота осцилятора  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$

Слід зауважити, що з таблиці на рис. 2.4, б випливає, що для кристалів кубічної сингонії є тільки три основних компоненти пружної жорсткості:  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  та  $c_{44}$ . Наприклад, для типового металу – міді  $c_{11} = 17 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $c_{12} = 12 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> і  $c_{44} = 7,5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>, а для типового напівпровідника кремнію  $c_{11} = 17 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $c_{12} = 6,5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> і  $c_{44} = 8 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>. Для кубічних кристалів коефіцієнт  $c_{44}$  має прямий фізичний зміст: він є мірою опору кристалу до його деформації, яка зумовлюється напруженням, прикладеним в площині (100) у напрямку [010]. Коефіцієнти  $c_{11}$  та  $c_{12}$  не мають такого прямого фізичного змісту, тому на практиці використовують їхні лінійні комбінації, які мають певний фізичний зміст:  $(c_{11} + 2c_{12})/3 = K$  та  $(c_{11} - c_{12})/2 = G$ . Параметр  $K$  являє собою вже згаданий вище об'ємний модуль (обернений стискальності  $\langle s \rangle$ ); це об'ємна пружність, що є мірою опору деформації, спричиненої гідростатичним тиском. Параметр  $G$  є мірою опору до деформації, зумовленої сколюючим напруженням, прикладеним у площині (110) у напрямі [110].



а

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
$X_1$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_2$	$c_{12}$	$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0
$X_3$	$c_{12}$	$c_{12}$	$c_{11}$	0	0	0
$X_4$	0	0	0	$c_{44}$	0	0
$X_5$	0	0	0	0	$c_{44}$	0
$X_6$	0	0	0	0	0	$c_{44}$

б

Рис. 2.4. Пояснення до розгляду динаміки пружних хвиль (а) і матриця пружної жорсткості (б) для кристала кубічної симетрії

**Пружні хвилі** можна описати у *наближенні пружного континуума*. Розглянемо коливання елементарного об'єму, взятого всередині кристала у вигляді кубика  $\Delta x \Delta y \Delta z$  (рис. 2.4, *a*). Маса цього кубика дорівнює добуткові його об'єму на щільність:  $m = \rho \Delta V = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ . Прискорення  $d^2x/dt^2$ , що відповідає зазначеній раніше моделі осцилятора, визначається другою похідною за часом від компоненти деформації  $x_1$ :  $dx_1^2/dt^2$  (для спрощення розглядають коливання тільки уздовж одного напрямку – по осі  $x$ ).

Пружну силу  $F_x$  (компоненту сили вздовж осі  $x$ ) можна розраховувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох гранях кубика:  $X_1(x)$  і  $X_1(x + \Delta x)$ . Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = (\partial X / \partial x) \Delta x.$$

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помноженій на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = [(\partial X / \partial x) \Delta x] \Delta y \Delta z.$$

Інші сили ( $\partial X_2 / \partial y$  і  $\partial X_3 / \partial z$ ) також діють у розглянутому елементарному кубіку в напрямі зміщення  $x_1$  і зумовлені змінами всередині елементарного об'єму напружень  $X_2$  і  $X_3$  (на рис. 2.4, *a* цих компонент сил не показано). Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій:  $x_2$  та  $x_3$ .

Підставляючи отримані результати в рівняння осцилятора, отримують

$$\rho(d^2x/dt^2) = \partial X_1 / \partial x + \partial X_2 / \partial y + \partial X_3 / \partial z.$$

Розв'язання зведеного рівняння залежать від конкретної симетрії того чи того кристала або текстури, оскільки їх визначають набором компонент матриці  $c_{mn}$  (табл. 2.2). Для порівняно простого випадку центросиметричного кубічного кристала (не п'єзоелектрика) поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі  $x$  (тобто уздовж осі  $[100]$ ), коли напрям пружних зміщень збігається з хвильовим вектором  $K$ ,

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$\omega^2 \rho = c_{11} K^2, \quad \omega = \sqrt{c_{11} / \rho} K.$$

На відміну від аналогічного *дискретного* «атомного ланцюжка», де закон дисперсії  $\omega(K)$ :  $\omega = 2\sqrt{c/m} \sin(Ka/2)$ , у *наближенні пружного*

континуума, коли дискретність структури не враховується, просторової дисперсії не відбувається: *швидкість пружних хвиль не залежить від частоти*. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напрямку [100] у кубічних кристалах залежить тільки від щільності кристала та одного з компонентів пружної жорсткості:

$$v_{LA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{11}/\rho}.$$

Таким же простим виявляється для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації  $x_2$  або  $x_3$  перпендикулярна до напрямку поширення хвилі:

$$v_{TA[100]} = \omega/K = \sqrt{c_{44}/\rho}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор спрямований уздовж осей [100] і [111], то розв'язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п'єзоелектриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора  $c_{ij}$ .

Таким чином, в однорідному пружному середовищі можуть існувати два типи **об'ємних хвиль**: поздовжні хвилі, в яких зміщення частинок відбувається у напрямку поширення хвилі, і поперечні хвилі, в яких частинки зазнають зміщення у площинах, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі. Поздовжні і поперечні хвилі – це об'ємні власні коливання пружного середовища. Об'ємні хвилі використовуються в приладах п'єзoeлектроніці як у режимі біжучих хвиль, так і в резонансних пристроях.

Крім об'ємних хвиль в пружному середовищі можуть існувати (і широко використовуються в акустoeлектроніці) **поверхневі акустичні хвилі** (ПАХ). Ці хвилі поширюються уздовж вільної поверхні твердого тіла або уздовж межі твердого тіла з іншими середовищами і загасають при видаленні від меж, рис. 2.5.

Поверхневі хвилі бувають двох типів: з *вертикальною поляризацією*, коли вектор коливального зміщення частинок середовища розташований у площині, перпендикулярній до межі, і з *горизонтальною поляризацією*, коли вектор зміщення частинок середовища є паралельним межі, але перпендикулярним до напрямку розповсюдження хвилі.

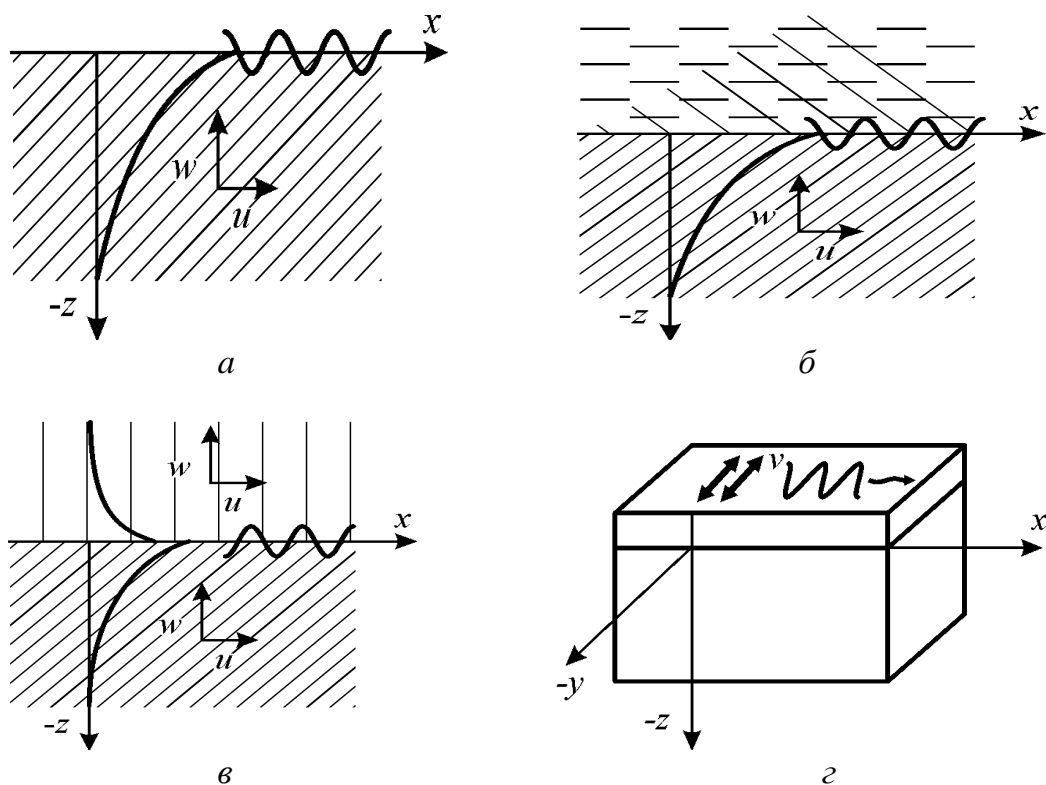


Рис. 2.5. Схематичне зображення поверхневих хвиль: *a* – хвилі Релея на вільній межі твердого тіла; *б* – хвилі Релея на межі твердого тіла і рідини; *в* – хвилі Стоунлі на межі двох твердих тіл; *г* – хвилі Лява на межі «твердий півпростір – твердий шар»

До найбільш часто зустрічається окремих випадків поверхневих хвиль можна віднести наступні:

**1. Хвилі Релея**, що поширюються уздовж межі пружного півпростору з вакуумом (або з достатньо розрідженим газовим середовищем). Фазова швидкість хвиль Релея  $v_R \approx 0,9 v_T$ , де  $v_T$  – фазова швидкість плоскої поперечної хвилі. Фазова швидкість таких хвиль спрямована паралельно поверхні, а коливні поблизу неї частинки середовища мають як поперечну, перпендикулярну поверхні, так і поздовжню складові вектора зміщення. Ці частинки описують при своїх коливаннях еліптичні траєкторії в площині, перпендикулярної поверхні і проходить через напрямок фазової швидкості. Зазначена площина називається сагітальною.

Амплітуди поздовжніх і поперечних коливань зменшуються в міру віддалення від поверхні углиб середовища за експоненціальним законами з різними коефіцієнтами загасання, рис. 2.5, *a*. Це призводить до того, що в міру поширення хвилі еліпс деформується, і поляризація далеко від поверхні може стати лінійною. Проникнення хвилі Релея в глибину звукопровідника складає величину порядку довжини поверхневої хвилі. Якщо хвиля Релея збуджена у п'єзоелектрику, то, як усередині нього, так і

над його поверхнею у вакуумі буде існувати *повільна хвиля електричного поля*, викликана прямим п'єзоефектом.

**2. Загасаючі хвилі типу Релея**, що існують на межі твердого тіла з рідиною. Природно, що в ненапруженій *рідині* пружні поверхневі хвилі існувати не можуть. Однак слід зауважити, що на частотах ультразвукового діапазону в реальній рідині все ж таки можуть виникати поверхневі хвилі, для яких визначальним є не пружні сили, а *поверхневий натяг* (так звані *капілярні хвилі*). Якщо ж з рідиною межує тверде тіло, і швидкість звуку в рідині менше швидкості звуку  $v_{зв}$  у твердому тілі (це справедливо майже для всіх реальних середовищ), то на межі твердого тіла та рідини можливе поширення затухаючої хвилі релеєвського типу.

Загасаюча хвиля під час свого поширення безперервно випромінює енергію в рідину, утворюючи в ній неоднорідну хвилю, що відходить від межі. Фазова швидкість загасаючої хвилі Релея майже дорівнює  $v_{зв}$ , а коефіцієнт її згасання на довжині хвилі – порядку 0,1, так що на шляху у 10 довжин хвиль хвиля загасає приблизно в  $e$  разів. У твердому тілі розподіл по глибині зміщень і напружень в такій хвилі подібний розподілу у релеєвській хвилі.

**3. Незагасаючі хвилі** з вертикальною поляризацією, що розповсюджуються по межі рідини і твердого тіла. Швидкість звуку в рідині менше за швидкість звуку в твердому тілі, і тому незагасаюча хвиля в твердому тілі існує поряд з загасаючою. Вона поширюється вздовж межі середовищ з фазовою швидкістю, меншою за швидкість  $v_{рід}$  хвилі у рідині і швидкостей поздовжніх  $v_L$  і поперечних  $v_T$  хвиль у твердому тілі.

Незагасаюча хвиля, будучи хвилею з вертикальною поляризацією, має зовсім іншу структуру та швидкість, ніж релеєвська хвиля. Вона складається із слабо-неоднорідної хвилі у рідині, амплітуда якої повільно убуває при видаленні від межі, і двох сильно неоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої і поперечної). Завдяки цьому енергія хвилі і рух частинок локалізовані в основному в рідині, а не в твердому тілі. На практиці подібний тип хвилі використовується рідко.

**4. Хвилі Стоунлі**, що поширюються вздовж плоскої межі двох твердих середовищ, модулі пружності та щільності яких не сильно різняться, рис. 2.5, в. Хвиля Стоунлі складається ніби з двох хвиль Релея (по одній у кожному середовищі). Фазова швидкість хвиль Стоунлі менше швидкостей поздовжніх  $v_L$  і поперечних  $v_T$  в обох граничних середовищах.

Вертикальна і горизонтальна компоненти зміщень в кожному середовищі убувають при видаленні від межі так, що енергія хвилі виявляється зосередженою у двох граничних шарах товщиною порядку довжини хвилі.

**5. Хвилі Лява** – поверхневі хвилі з горизонтальною поляризацією, які можуть розповсюджуватися в шаруватій структурі: «пружний шар на пружному півпросторі», рис. 2.5, з. Це хвилі чисто поперечні. Їх фазова швидкість укладена в межах між фазовими швидкостями поперечних хвиль у шарі і півпросторі. Хвилі Лява поширюються з дисперсією; за малою товщиною шару їх фазова швидкість прямує до швидкості  $v_T$  у півпросторі. Шарів може бути декілька. У загальному випадку рух хвилі може бути таким, що енергія хвилі буде перерозподілятися між твердим півпростором і шарами, а фазова швидкість буде залежати від частоти і товщі шарів.

На межах **анізотропних кристалів** можуть існувати всі ті ж типи поверхневих акустичних хвиль, що і в ізотропних твердих тілах, тільки рух частинок у хвилях ускладнюється. Так, на деяких площинах кристалів, що мають п'єзоелектричні властивості, хвилі Лява, як хвилі Релея, можуть *існувати на вільній поверхні* (без додаткового шару на поверхні), Ці хвилі називаються «електрозвуковими». Поряд зі звичайними хвилями Релея, в деяких орієнтаціях кристалів вздовж вільної межі може поширюватися загасаюча хвиля, яка випромінює енергію вглиб кристала (псевдо-релеєвська хвиля). Нарешті, у п'єзо напівпровідниковому кристалі можлива *взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності*, що призводить до посилення цих хвиль.

В анізотропних пружних середовищах структура і властивості релеєвських хвиль залежать від типу анізотропії та напрямку поширення хвиль. Ці хвилі можуть поширюватися не тільки по площині, але і по криволінійній вільній поверхні твердого тіла. При цьому змінюються їх швидкість, розподіл зміщень і напружень із глибиною, а також спектр допустимих частот, який з безперервного може стати дискретним, як, наприклад, для випадку релеєвської хвилі на поверхні сфери.

Ультра- і гіперзвукові поверхневі хвилі широко використовуються в техніці для всебічного неруйнівного контролю поверхні і поверхневого шару зразку, що досліджується (дефектоскопія) Якщо поверхня твердого зразка вільна, то застосовуються звичайні релеєвські хвилі. У тих випадках, коли вивчає мий зразок знаходиться у контакті з рідиною, з



іншим твердим тілом або твердим шаром, хвилі Релея замінюються іншим відповідним типом поверхневих акустичних хвиль. Гіперзвукові хвилі Релея (на частотах  $10^8 \dots 10^{10}$  Гц) широко використовуються в акустоелектроніці при створенні перетворювачів електричних сигналів, ультразвукових і гіперзвукових ліній затримки, підсилювачів електромагнітних коливань і при створенні систем для обробки інформації. Застосовуються вони також в сенсорних дисплеях з поверхневими акустичними хвилями.

## 2.5. Основні теплоенергетичні характеристики твердого тіла

Енергетичні співвідношення залежать від внутрішньої структури матеріалів. Чим більш тривкий зв'язок між атомами, тим більшу енергію необхідно затратити для поділу цих атомів. Або, іншими словами, найбільш стабільні ті зв'язки, під час утворення яких виділяється найбільша енергія. Наслідком цього є і той факт, що електрони більш схильні займати орбіти з меншими енергіями, за винятком того випадку, коли вони одержують додаткову енергію збудження від зовнішніх джерел. Однак з часом навіть збуджені електрони прагнуть повернутися на незайняті більш стійкі орбіти з низькою енергією.

**Потенціальною енергією** називається частина енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення часток системи або тіла у зовнішньому силовому полі. В твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і викликають притягання різнойменних зарядів і відштовхування однойменних.

**Кінетична енергія**, або енергія руху, має важливе значення як для матеріалів, так і для фізичних механізмів. Наприклад, кінетичною енергією атомів або молекул обумовлений тиск газу. У твердих тілах атоми також не залишаються нерухомими, а безупинно роблять коливання в результаті теплового збудження. Такий рух впливає на основні властивості матеріалу, що буде розглянуто в наступних розділах.

**Термодинамічні співвідношення.** Термодинамічна функція, називана ентальпією  $H$  (або іноді *теплоємністю*), характеризує стан системи або матеріалу. Ентальпія–теплоємність зростає в міру збільшення температури від  $T_1$  до  $T_2$ :

$$H_1 = H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \partial T$$

де  $H_1$  – теплоємність при початковій температурі  $T_1$ ,  $H_2$  – теплоємність при кінцевій температурі  $T_2$ ;  $C_p$  – теплоємність при постійному тиску  $P$ .

Ентальпія як термодинамічна функція може бути визначена двома способами. Перший заснований на використанні значення внутрішньої енергії матеріалу  $U$  і роботи  $PV$ , чиненої матеріалом стосовно навколишнього середовища:

$$H = U + PV,$$

( $P$  – тиск і  $V$  – об'єм матеріалу). Другий спосіб заснований на використанні представлень про вільну енергію Гельмгольца ( $F$ ) або вільну енергію Гіббса ( $G$ ) матеріалу і  $TS$  – енергії, пов'язаної з внутрішньою неупорядкованістю:

$$H = F + TS + PV = G + TS$$

( $T$  – абсолютна температура;  $S$  – ентропія матеріалу). Ентропія є мірою внутрішнього безпорядку (хаотичності) системи. Зазвичай в таблицях термодинамічних величин приводяться саме значення *ентропії* поряд зі значеннями *ентальпії* і *вільної енергії*.

Функцію  $F = U - TS$  називають **вільною енергією Гельмгольца**. Вона буде мінімальна для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються при постійних об'ємі і температурі. Але при розгляді процесів у твердих тілах зручніше контролювати не об'єм системи, а зовнішній тиск, і тому доцільніше використовувати іншу термодинамічну функцію — **вільну енергію Гіббса**,  $G = F + PV$ . У цьому випадку мінімум  $G$  характеризує *рівновагу системи, зміни в якій відбуваються при постійних об'ємі і температурі*. Для твердих тіл при атмосферному тиску величина  $P_{\text{ат}}$ , як правило, набагато менше ніж  $H$  і  $TS$ . Тому умови рівноваги системи можна оцінювати і по мінімуму  $F$ .

В узагальненому вигляді температурна залежність теплоємності  $H$  та вільної енергії  $G$  показана на рис. 2.6. Ентальпія зростає при підвищенні температури, але ще швидше з підвищенням температури збільшується внесок ентропії  $TS$ , у зв'язку з чим *вільна енергія Гіббса зменшується з підвищенням температури*.

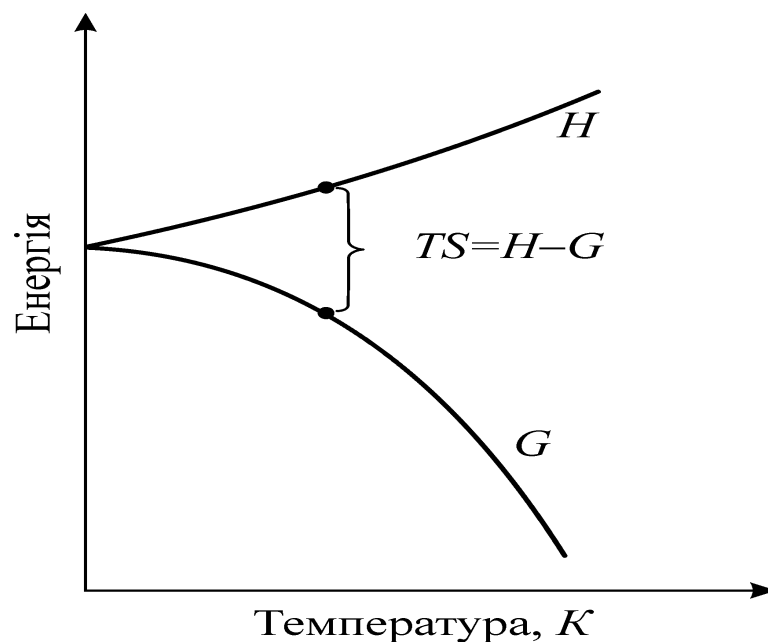


Рис. 2.6. Ентальпія  $H$  і вільна енергія Гіббса  $G$

Оскільки поняття про вільну енергію буде широко використовуватись під час наступного обговорення властивостей твердих тіл і їх стабільності, то доцільно зробити кілька висновків з цього рисунка:

- за температури абсолютного нуля ( $T = 0 \text{ K}$ ) ентальпія дорівнює вільній енергії:  $H = G$ ;
- вільна енергія, що звичайно розглядається під час зміни структури матеріалів, зменшується в міру підвищення температури;
- швидкість зменшення вільної енергії з ростом температури зв'язана з ентропією:

$$dG/dT = -S.$$

Крім того, оскільки ентропія *завжди позитивна і завжди зростає з підвищенням температури*, то нахил кривої залежності вільної енергії від температури безупинно збільшується. Значення вільної енергії дають важливу інформацію незалежно від наявності фазових змін, тому що чим нижче вільна енергія, тим стійкіше фаза.

При подальшому викладі особлива увага буде приділена трьом тепловим властивостям: *теплопровідності, тепловому розширенню і теплоємності*. Ці властивості мають найбільше практичне значення і приводяться в довідниках. У наступних розділах буде розглянута природа цих властивостей і їхній зв'язок із внутрішньою структурою матеріалів. Основні параметри:

**Теплота,  $H$** , вимірюється в системі Гауса у калоріях [кал], а в системі СІ у джоулях [Дж] – енергія теплового руху утворюючих тіло частинок.

**Температура**, позначається  $T$ , вимірюється в градусах Кельвіна [К] – термодинамічна величина, що характеризує стан тіла при термодинамічній рівновазі. Абсолютна температура пропорційна середній кінетичній енергії частинок тіла.

**Коефіцієнт теплового лінійного розширення**, позначається  $\alpha$ , вимірюється в  $[\text{градус}^{-1}] = [\text{K}^{-1}]$  – це відносна зміна розмірів твердого тіла при зміні температури на 1 К.

**Теплосмність**, позначається  $C$ , вимірюється в [Дж/град], або [кал/(моль×град)] – відношення кількості теплоти, наданої тілу, до відповідного підвищення температури

**Коефіцієнт теплопровідності**, позначається  $\lambda$ , вимірюється в [Вт/(м·град)] або [кал/(см·сек·град)] – характеристика теплопровідних властивостей матеріалу, що чисельно дорівнює кількості тепла, що пройшло через одиницю площі в одиницю часу при одиничному градієнті температури.

Далі розглядаються узагальнені експериментальні дані про теплові властивості твердих тіл.

## 2.6. Теплове розширення твердих тіл

Зміна об'єму кристалів зі зміною температури обумовлено несиметричністю результуючого потенціалу взаємодії частинок у кристалічних решітках. Кількісно ступінь зміни об'єму характеризується *об'ємним коефіцієнтом теплового розширення*  $\alpha_V$ . По визначенню, коефіцієнтом об'ємного теплового розширення називається відносна зміна об'єму  $V$  при нагріванні тіла на один градус за постійного тиску  $P$  і записується у виді:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

У кристалах теплове розширення часто буває анізотропним. По одним кристалографічним напрямкам кристал може розширюватися з ростом температури, у той час як по інших напрямках він може

стискуватися. Тому, крім об'ємного коефіцієнта, широко використовується коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha_l$ :

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p,$$

де  $l$  – лінійний розмір досліджуваного зразка твердого тіла. Далі буде показано, що коефіцієнт термічного розширення – це *тензор другого рангу*, три головних значення якого в сумі приблизно дорівнюють коефіцієнтові об'ємного розширення:  $\alpha_V \approx \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ .

Для матеріалів і приладів електроніки і мікроелектроніки знання й врахування коефіцієнта теплового розширення вкрай важливий. Справа у тім, що надійність сучасних мікроелектронних структур (які часто інтегрують в один масив різні напівпровідники, діелектрики і метали) обумовлена узгодженням компонентів по величині термічного розширення. Інакше ці структури виявляються механічно напруженими, що впливає на їх властивості і навіть може призвести до їх руйнування.

На рис. 2.7 показана температурна залежність коефіцієнта теплового розширення для найважливіших напівпровідників – германію і кремнію. Цей параметр значно збільшується в області температур 50...400 К, а для кремнію за криогенних температур залежність  $\alpha(T)$  навіть приймає негативні значення.

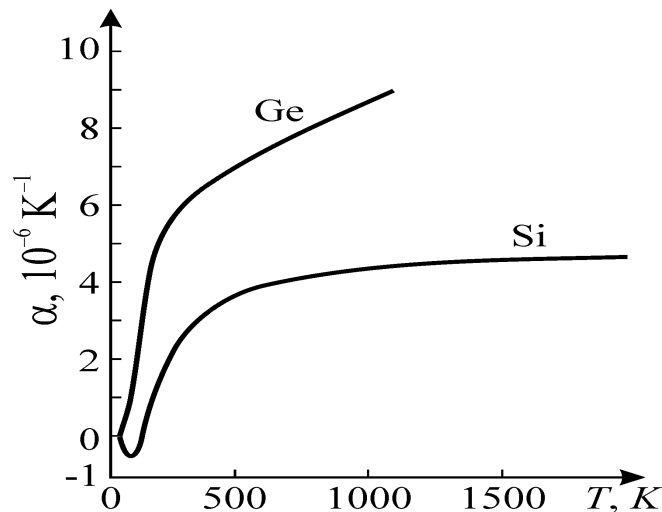


Рис. 2.7. Коефіцієнти теплового розширення германію і кремнію

У твердих тілах коефіцієнт термічного розширення фактично характеризує *особливості внутрішніх зв'язків* атомів, іонів або молекул, у тому числі й величину енергії цих зв'язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення.

На рис. 2.8 представлені лінійні коефіцієнти теплового розширення різних елементів у залежності від температури плавлення. Коефіцієнт розширення кристалу  $\alpha$  тим менший, чим вище його температура плавлення  $T_{\text{пл}}$ . Добре виконується відповідна емпірична формула:

$$\alpha T_{\text{пл}} = \text{Const.}$$

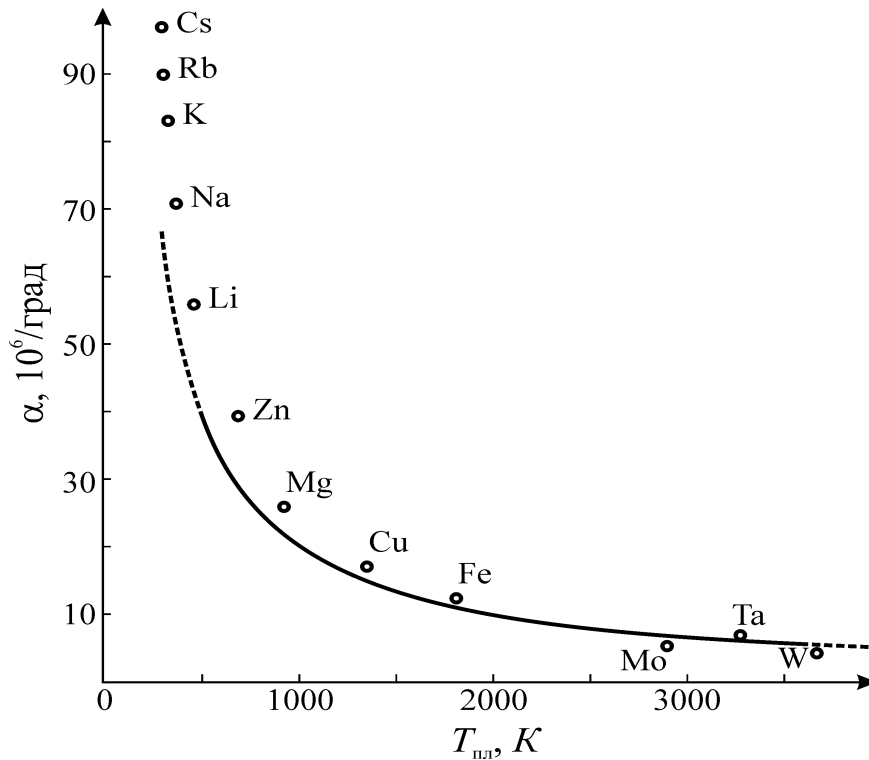


Рис. 2.8. Коефіцієнт теплового розширення різних елементів у залежності від їхньої температури плавлення

Параметри  $\alpha$  та  $T_{\text{пл}}$ , що входять у цю формулу, яка зв'язує ці важливі теплові властивості кристалів, можуть бути виражені через температуру Дебая даного кристалу речовини (цей параметр детально обговорюється далі в зв'язку з динамічними властивостями кристалічної ґратки).

**Модель теплового розширення.** Зміна об'єму або форми твердого тіла зі зміною його температури зумовлена різним характером сил притягання і відштовхування у структурах твердих тіл. У разі зміни відстані між взаємодіючими частинками ці сили змінюються по-різному.

*Сили відштовхування* між атомами (іонами, молекулами) – дуже короткодійчі, їх потенціальна енергія  $U$  зменшується з відстанню  $r$  між частинками приблизно як  $r^{-10}$  (тому що електронні оболонки сусідніх атомів або іонів дуже слабо проникають одна в одну). Навпаки, *сили притягання* – вельми далекодіючі, їх енергія зростає з відстанню приблизно як  $r^{-1} \dots r^{-6}$  – у залежності від природи сил притягання (тобто від

типу зв'язку: іонний, ковалентний або молекулярний). Тому сумарна залежність енергії від відстані  $U(r)$  характеризується *несиметричним мінімумом*.

Для рішення різних задач у фізиці твердого тіла часто використовується найпростіша двохатомна модель (рис. 2.9). У деяких випадках така проста модель дає досить добре наближення – і не тільки якісне, але й кількісне. Саме така модель й використовується далі для пояснення теплового розширення кристалів.

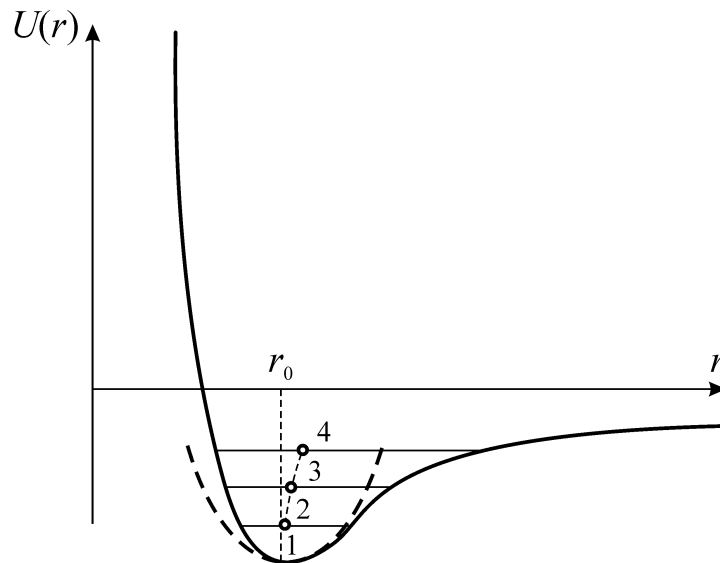


Рис. 2.9. Залежність потенціальної енергії від віддалі між атомами. Пунктирна крива ілюструє параболічну залежність  $U(r)$ ; точки 1, 2, 3, 4 показують теплове розширення з урахуванням ангармонізму кривої  $U(R)$

Розглянемо взаємодію двох окремо взятих атомів, що знаходяться в стані рівноваги: сила притягання дорівнює силі відштовхування. Нехай один атом закріплений і знаходиться у центрі координат. Якщо вивести другий атом з положення рівноваги, то він почне коливатися щодо деякого середнього положення.

Коли температура невисока, теплові коливання частинок твердого тіла мають невелику амплітуду  $x$ , і тому їх можна моделювати простим лінійним (пружним) зв'язком:

$$f = -cx,$$

де  $f$  – пружна сила, що повертає частину у положення рівноваги ( $x = 0$ ) із збудженого стану з відхиленням  $x$ , а  $c$  – коефіцієнт пружного зв'язку. Наведене рівняння відповідає закону Гука.

Таким чином, дно потенціальної ями на залежності  $U(r)$  (яка насправді є *несиметричною*) для спрощення моделюється *симетричною* (параболічною) кривою. Це означає, що теплові коливання вважаються гармонічними ( $x = x_0 \cos \omega t$ ), а потенціальна енергія описується параболічною потенціальною ямою:

$$U(x) = \int cx \cdot dx = \frac{1}{2} cx^2.$$

У такому випадку залежність енергії від відстані описується на рис. 2.9 штриховою лінією, і середнє положення атома, що зміщується, не залежить від амплітуди його коливань:  $r = r_0$  (у кристалі  $r_0 = a$  – це постійна кристалічної решітки). Якщо вважати, що коливання атома виникають у результаті нагрівання, то можна прийти до висновку про те, що середні розміри такої двохатомної моделі тіла від температури не залежать.

Отже для симетричної кривої потенціальної енергії ніякої зміни розмірів тіла за зміною температури не відбувається. Нижню ділянку потенціальної кривої поблизу мінімуму завжди можна апроксимувати з достатньою точністю параболою. Це пояснює, чому коефіцієнт теплового розширення для різних тіл поблизу абсолютного нуля температури прагне до нуля (експериментальні дані наведені на рис. 2.7).

У дійсності, однак, енергія взаємодії двох атомів повинна бути зображена різко асиметричною кривою (суцільна лінія на рис. 2.9), що являє собою результат додавання двох різних залежностей: тою, що відповідає притяганню, і такою, що відповідає відштовхуванню атомів. Із підвищенням амплітуди коливань сила відштовхування між атомами під час їх зближення зростає *швидше*, ніж сила притягання під час їх видалення. Отже, реальна сила  $f$ , що діє на атом, у цьому випадку не є лінійною функцією зміщення  $x$  (закон Гука не виконується).

Розглянемо коливання одного атома щодо іншого за заданою повною енергією у класичному наближенні. Різні значення енергії зображені горизонтальними лініями 2, 3, 4 на рис. 2.9. У положенні рівноваги ( $r = r_0$ ) потенціальна енергія атома дорівнює нулеві, а кінетична енергія максимальна. Віддаляючись від положення рівноваги, атом здобуває потенціальну енергію, максимальна величина якої досягається під час найбільшого зсуву атома з положення рівноваги і відповідає точкам перетинання кривої потенціальної енергії з горизонтальними прямими. В



міру зростання енергії атома (1, 2, 3, 4 на рис. 2.9) зростає й амплітуда його коливань. При цьому зсув атома вправо буде більше, ніж зсув уліво. У результаті середнє положення між атомами відхиляється від значення  $a$  вправо, і тим більше, чим більше повна енергія коливного атома. Отже, зростання енергії (тобто температури) приводить до того, що середня відстань між атомами *збільшується*. Стосовно до кристала це означає, що зі зростанням енергії (температури) він неодмінно буде розширюватися.

Для малих коливань атомів кристала поблизу положення рівноваги його потенціальну енергію можна розкласти у ряд по степенях зсуву атомів щодо положення рівноваги. Для аналізу теплового розширення достатньо обмежуватись двома першими членами цього розкладу:

$$U = \frac{1}{2}cx^2 - \frac{1}{3}bx^3.$$

Коефіцієнт  $c$  звичайно називають коефіцієнтом квазіпружного зв'язку, а коефіцієнт  $b$  – коефіцієнтом ангармонічності.

Відповідно, сила, що діє на коливний атом з боку закріпленого атома, дорівнює

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x} = -cx + bx^2.$$

Тут до члена, пропорційного зсувові, додається член, що приблизно враховує асиметрію сили взаємодії між атомами. Додатковий член у першому наближенні пропорційний коефіцієнтові ангармонічності  $b$ . Додаткова сила має той же знак, що і коефіцієнт  $b$ . Абсолютна величина ангармонічного додатку тим більше, чим більше зсув  $x$ . Амплітуда коливань атомів буде не-синусоїдальною (не гармонічною), і тому розглянуте наближення називають *ангармонічним*. Саме ця проста модель й пояснює теплове розширення твердих тіл.

Середня потенціальна енергія теплових коливань,  $(\sim 1/2 cx_{\text{ср}}^2)$  за даної температури  $T$  дорівнює  $1/2 k_B T$ , де  $k_B$  – коефіцієнт Больцмана. Тому середній зсув рухливого атома в цій моделі:

$$x = (b/c)x_{\text{ср}}^2 = (b/c)(k_B T/c) = (b/c^2)/(k_B T).$$

Таким чином, у розглянутій двохатомній моделі коефіцієнт лінійного теплового розширення  $\alpha$  визначається як відношення середнього зсуву  $x_{\text{ср}}$  до рівноважної відстані  $r_0$  з урахуванням ангармонізму:

$$\alpha = (k_B/r_0)(b/c^2).$$

Звідси випливає, що за відсутністю ангармонізму (коли  $b = 0$ ) коефіцієнт розширення  $\alpha = 0$ . Така несиметричність (або ангармонізм) результуючої сили у кристалічній решітці розглядається далі як *взаємодія фононів* у коливальному спектрі.

**Анізотропія теплового розширення.** У кристалах кубічної симетрії, до яких відноситься більшість металів і багато напівпровідників (у їх числі є германій і кремній), теплове розширення *ізотропне*, тобто лінійний коефіцієнт теплового розширення  $\alpha_l$  не залежить від напрямку у кристалі і дорівнює  $\alpha_l = 1/3\alpha_v$ . Але більшість кристалів діелектриків, особливо такі цікаві для електроніки кристали, як піроелектрики і п'єзоелектрики, є суттєво анізотропними кристалами.

Анізотропія кристала призводить до анізотропії його фізичних властивостей, у тому числі і до анізотропії теплового розширення. У цьому випадку коефіцієнт теплового розширення визначається не як скалярна величина, а як *тензор другого рангу*.

Дійсно, під час рівномірного нагрівання кристал піддається однорідній деформації, що може бути описана тензором деформацій  $x_{kl}$ . Якщо в результаті нагрівання температура кристала змінюється на  $\delta T$ , то усі компоненти тензора деформації будуть пропорційні величині  $\delta T$ :

$$x_{kl} = \alpha_{kl} \delta T,$$

де  $\alpha_{kl}$  – лінійні коефіцієнти теплового розширення. Тому  $\alpha_{kl}$  є симетричний тензор другого рангу, оскільки  $x_{kl}$  симетричний тензор другого рангу, а  $\delta T$  – скаляр.

Приведене вище співвідношення спроститься, якщо тензор деформацій  $x_{kl}$  привести до головних осей кристала:  $x_1$ ,  $x_2$  і  $x_3$ , що принципово завжди можуть бути знайдені. У результаті одержимо

$$x_1 = \alpha_1 \delta T, \quad x_2 = \alpha_2 \delta T, \quad x_3 = \alpha_3 \delta T,$$

де  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  – *головні* коефіцієнти розширення, що відповідають *діагональним* компонентам тензора  $x_{kl}$ .

Якщо всі головні коефіцієнти розширення позитивні, то сферична поверхня, віртуально виділена у кристалі, під час нагрівання перетвориться в еліпсоїд з осями, пропорційними величинам:  $(1 + \alpha_1 \delta T)$ ,  $(1 + \alpha_2 \delta T)$ ,  $(1 + \alpha_3 \delta T)$ , рис. 2.10, а. Об'ємний коефіцієнт теплового розширення

кристала буде при цьому дорівнювати сумі всіх трьох лінійних коефіцієнтів  $\alpha_V = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ .

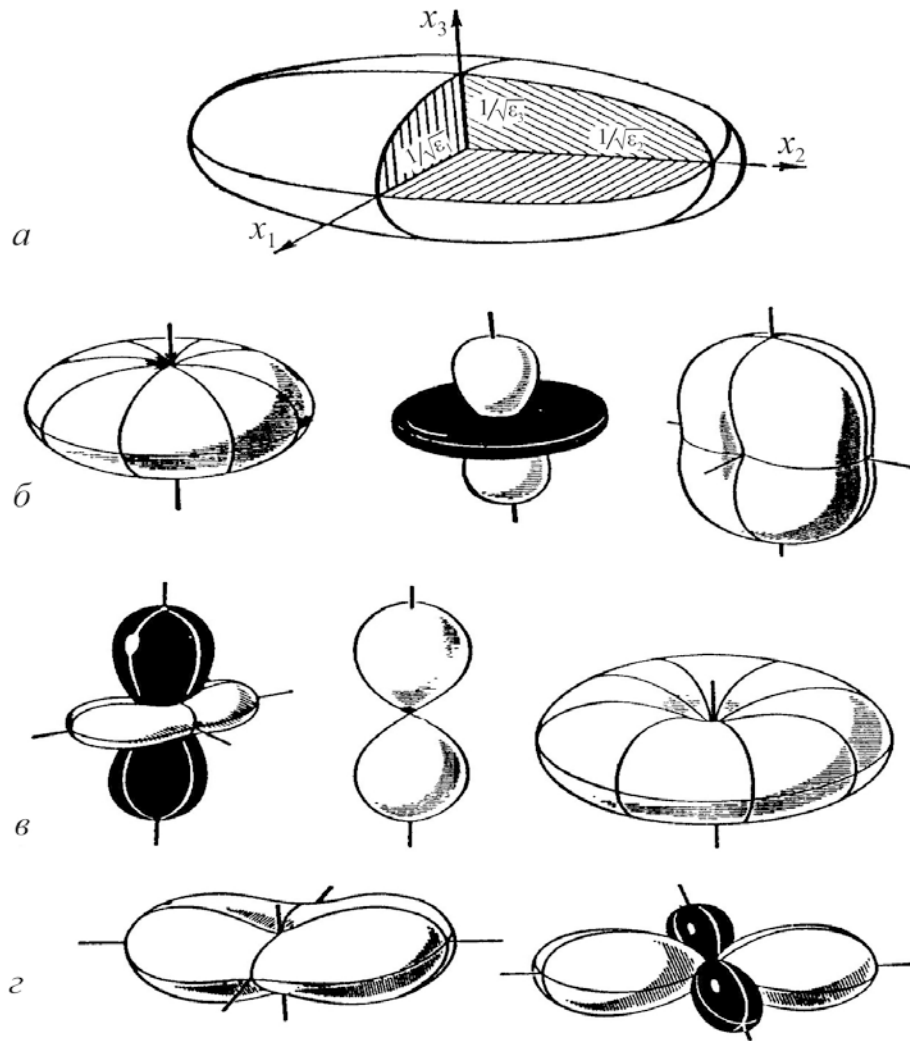


Рис. 2.10. Характеристичні поверхні, що демонструють анізотропію фізичних величин, описуваних матеріальними тензорами другого рангу: а – еліпсоїд діелектричної проникності  $\epsilon$  для двохосового кристала низької симетрії; б, в, з – фігури, що описують коефіцієнт термічного розширення у кристалах різної симетрії (чорним кольором виділене негативне значення  $\alpha$ ), згідно А.В. Шубнікова

В анізотропному кристалі для деяких напрямків можна було б представити обернений хід асиметрії потенціальної кривої взаємодії. У цьому випадку для таких напрямків під час нагріванні спостерігалось би скорочення лінійних розмірів і негативне значення коефіцієнта розширення для таких напрямків.

Таким чином, для визначення повного тензора теплового розширення необхідно знати лінійні коефіцієнти теплового розширення уздовж головних напрямків у кристалі.

Для кристалів кубічної сингонії  $\alpha$  вимірюється в будь-якому напрямку, тому що тензор другого рангу в цьому випадку вироджується в скаляр:  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ . Саме до кубічних кристалів належать напівпровідники Ge та Si, для яких температурна залежність  $\alpha$  показана на рис. 2.7.

Для кристалів гексагональної і тригональної сингоній коефіцієнт розширення визначається в двох напрямках: рівнобіжному і перпендикулярному осі шостого (або третього) порядку. При цьому  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$ , а  $\alpha_{33} = \alpha_{||}$ . Для кристалів ромбічної сингонії треба знати коефіцієнт розширення в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, рівнобіжних осям другого порядку:  $\alpha_{11} = \alpha_1$ ,  $\alpha_{22} = \alpha_2$  і  $\alpha_{33} = \alpha_3$ . Визначення тензора розширення в кристалах нижчих сингоній (моноклінної і триклінної) ускладнюється тим, що положення головних осей не визначається однозначно кристалографічною системою координат.

Головні коефіцієнти теплового розширення, як правило, мають різну температурну залежність і можуть бути як позитивними, так і негативними. Їх знак залежить від анізотропії сил, що діють між атомами в кристалі. Негативний коефіцієнт теплового розширення з'являється в результаті далекодійних сил зв'язку в кристалі. Далі буде показано, що такі сили виникають під час поляризації атомів і приводять до зниження частот акустичних мод фононного спектра поблизу границі зони Бріллюена. Відповідні цим частотам пружні постійні мають малі позитивні значення для подовжніх коливань і негативні значення для поперечних коливань. Ця ситуація можлива для шаруватих і ланцюгових структур, характерних тим, що взаємодія між атомами, що лежать усередині шару або ланцюжка, сильніше взаємодії між шарами або ланцюжками. У зв'язку з цим коефіцієнт розширення уздовж ланцюжка (або шару) завжди менше коефіцієнта розширення в напрямку, перпендикулярному до нього.

У загальному випадку – у разі різних знаках компонентів тензора термічного розширення – його характеристична поверхня вже не еліпсоїд у Декартовій системі координат і взагалі не є поверхнею другого порядку. (Знання характеристичних поверхонь важливо для практичних застосувань анізотропних кристалів). Наприклад, у кристалах кальциту коефіцієнт розширення по головній осі має позитивний, а по перпендикулярним до неї напрямкам – негативний знак. Це означає, що по деяких косих напрямках коефіцієнт розширення повинний бути в точності дорівнює нулеві, виходить, повинні дорівнювати нулеві і деякі радіуси-вектори еліпсоїда. Таких еліпсоїдів не існує.

А.В. Шубніковим були розглянуті всі можливі форми *поверхонь коефіцієнтів розширення* кристалів, коли лінійні коефіцієнти розширення  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  і  $\alpha_3$  відрізняються один від одного як по величині, так і за знаком, рис. 2.10. Позитивні значення  $\alpha$  при цьому показані білими частинами фігур, а негативні значення  $\alpha$  – чорними поверхнями.

Як указувалося вище, тільки для кристалів кубічної системи всі три головних коефіцієнти розширення рівні один одному і всі три позитивні. Відповідна поверхня, вочевидь, є сферою з позитивними радіусами – тобто «білою» сферою (цей найпростіший випадок на рис. 2.10 не показаний).

У випадку  $\alpha_3 \neq \alpha_1 = \alpha_2$  при  $\alpha_3 > 0$  поверхня коефіцієнтів розширення стає овалоподібною позитивною (білої) поверхнею обертання, витягнутою (при  $\alpha_3 > \alpha_1$ ) або сплюсненою (при  $\alpha_3 < \alpha_1$ ) уздовж осі  $X_3$  (рис. 2.10, б). Такими поверхнями описується найпростіший випадок теплового розширення оптично одноосьових кристалів, що часто зустрічається на практиці.

Вище було відзначено, що у кристалах кальциту параметр  $\alpha_3$  має позитивний знак, а  $\alpha_1 = \alpha_2$  мають негативні знаки. Поверхня, що відповідає такому випадкові, теж показана на рис. 2.10, б. Як видно, вона складається з двох яйцеподібних позитивних (білих) областей і однієї тороподібною негативної (чорної) поверхні.

Показані на рис. 2.10 інші випадки характеристичних поверхонь тензора теплового розширення вичерпують усі можливі сполучення головних компонентів тензора  $\alpha_{kl}$ .

## 2.7. Теплоємність кристалів

*Теплоємність* тіла – це фізична величина, що визначається як відношення малої кількості теплоти  $dQ$ , отриманого тілом, до відповідного збільшення його температури  $dT$ :

$$C = dQ/dT.$$

Одиниця виміру теплоємності речовини в СІ є [Дж/К]. Поняття теплоємності визначається для речовин у різних агрегатних станах (твердих тіл, рідини, газів), а також для ансамблів частинок і квазічастинок (наприклад, говорять про теплоємність *електронного газу* в металах і напівпровідниках або теплоємність *кристалічної решітки*). Значення теплоємності залежить від природи матеріалу. Найвища теплоємність у

води: 4,2 кДж/(кг·К). У переважної більшості матеріалів питома теплоємність близько 1 кДж/(кг·К).

*Питомаю теплоємністю* називається теплоємність, віднесена до одиничної кількості речовини, що може бути виміряна у кілограмах, кубічних метрах і молях. Залежно від того, до якої кількісної одиниці відноситься теплоємність, розрізняють масову, об'ємну і молярну теплоємність. *Масова* теплоємність  $C_m$  – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці маси речовини, щоб нагріти його на одиницю температури і у вона СІ вимірюється в [Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>]. *Об'ємна* теплоємність  $C_V$  – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці об'єму речовини, щоб нагріти його на одиницю температури; у СІ вимірюється в джоулях на кубічний метр на кельвін [Дж·м<sup>-3</sup>·К<sup>-1</sup>]. *Молярна* теплоємність  $C_\mu$  – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до 1 молю речовини, щоб нагріти його на одиницю температури; у СІ вона вимірюється в джоулях поділених на моль на кельвін [Дж/(моль·К)], а в системі Гауса [кал/(г·моль·К)].

Внесок у теплоємність твердого тіла може бути як решітковим, так і електронним. По причинах, які детально пояснюються далі у розділі 3, *електронна теплоємність* навіть у металах у нормальних умовах дуже мала, і тому далі розглядаються тільки механізми решіткової теплоємності. Саме у контексті *решіткової теплоємності* кристалів далі у розділі 3 впроваджується поняття про *фоони* – кванти коливань кристалічної решітки.

Зв'язані один з одним пружні коливання атомів у кристалах можуть бути як такими хвилями, що поширюються у кристалі, так і стоячими хвилями. Простим прикладом таких коливань (фоонів) можуть служити *звукові хвилі*, збуджені у кристали, наприклад, за допомогою п'єзоефекту. Як і всякі хвилі, коливання решітки характеризує довжина хвилі  $\lambda$  і частота  $\omega$ . При цьому в кристалі можуть поширюватися хвилі не з будь-якими значеннями  $\lambda$  і  $\omega$ , а тільки хвилі з *визначеним* співвідношенням між частотою і довжиною хвилі:  $\omega = \omega(k)$ , де  $k = 2\pi/\lambda$  – хвильове число (модуль хвильового вектора).

Залежність  $\omega(k)$  – основна характеристика коливань атомів у кристалі. Знання цієї залежності закону дозволяє розраховувати теплові й електричні властивості кристала (теплоємність, коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, діелектричну проникність і т.д.). Однак

треба зазначити, що уявлення про фоони є тільки одна з можливих моделей пояснення теплових властивостей твердих тіл.

При детальному розгляді теплопровідності, як і у разі термічного розширення кристалів, треба враховувати ангармонізм – нелінійність коливань кристалічної решітки. Однак для спрощеного пояснення явища теплоємності кристалів достатньо обмежуватись лінійними (гармонічними) моделями фоонів.

Історично розвивалося кілька теорій решіткової теплоємності твердого тіла:

*Закон сталості теплоємності* (закон Дюлонга–Пті) – виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий для нормальних і підвищених температур.

*Квантова теорія теплоємності Ейнштейна* – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності.

*Квантова теорія теплоємності Дебая*, що заснована на моделі коливань континуума і більше погоджується з експериментами в околі низьких температур, ніж теорія Ейнштейна.

*Динамічна теорія кристалічної решітки Борна* – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної решітки, що включає й теорію теплоємності. Спрощена теорія Борна буде розглянута у розділі 3.

**Закон сталості теплоємності** – це емпіричний закон, відповідно до якого *молярна теплоємність* різних твердих тіл при кімнатній температурі однакова:

$$C_{\text{тв.т.}} = 3R,$$

де  $R$  – універсальна газова стала. Важливою є та обставина, що молярна теплоємність твердого тіла при нормальних і підвищених температурах у *два рази перевищує теплоємність газу*:  $C_{\text{газ}} = 3/2 R$ , рис. 2.11 (слід нагадати, що в одному молі досліджуваної речовини газ має таку ж кількість атомів, що й тверде тіло – це число Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Відповідно до класичної статистики (тобто статистичній фізиці, заснованій на класичній механіці), на кожну ступінь свободи частинки приходить в мольній теплоємності газу величина  $R/2$ ; це правило називається законом *рівнорозподілу*. Частинка одноатомного газу володіє тільки трьома ступенями свободи, відповідно чому молярна теплоємність

газу повинна складати  $3/2 R$  (тобто близько 12,5 Дж/Кмоль·К), або 3 кал/(моль·град), що добре погоджується з експериментом.

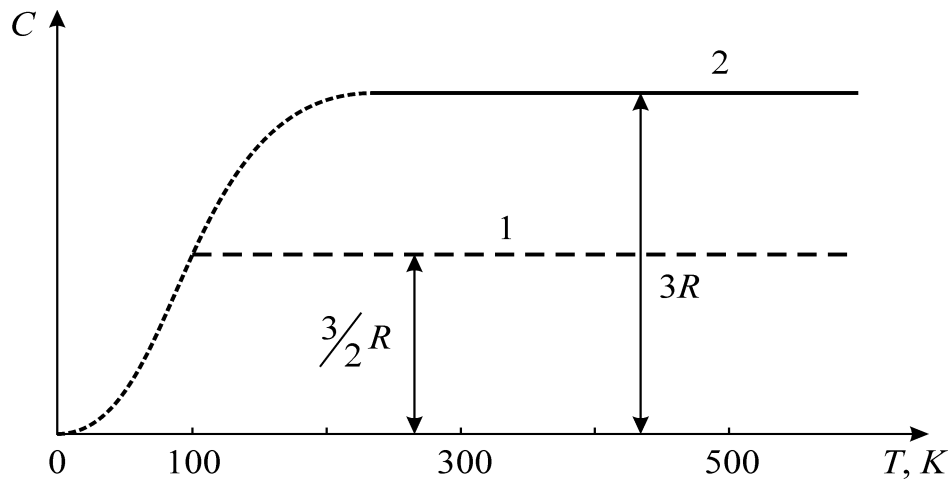


Рис. 2.11. Залежність молярної теплоємності від температури: 1 – для ідеального газу, 2 – решіткова теплоємність твердих тіл за нормальної та високої температури (крапками показана низькотемпературна теплоємність)

Причина полягає в тім, що *вільні* атоми газу мають *тільки кінетичну енергію*: кожен атом газу має по 3 ступені свободи, і на кожен ступень свободи приходить по  $k_B T/2$  енергії, тобто усього  $3/2 k_B T$  на один атом; оскільки в одному молі  $N_A$  атомів, то й молярна теплоємність газу дорівнює  $3/2 R$ , рис. 2.11 ( $k_B$  – стала Больцмана – визначає зв'язок між температурою і енергією,  $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23}$  Дж/К =  $8,6 \cdot 10^{-5}$  еВ/К).

*Пов'язаний у решітці* кристалу атом при своїх коливаннях має не тільки кінетичну, але і рівну їй (у середньому) *потенційну енергію*, тобто на атом у решітці приходить у два рази більша енергія:  $3k_B T$ . Саме з цього випливає закон сталості теплоємності:  $C_{\text{тв.т}} = 3 R$ .

**Закон Дюлонга–Пті** у динамічній постановці задачі виводиться у припущенні, що кристалічні ґратки тіла складаються з атомів, кожний з яких робить *гармонічні коливання* у трьох напрямках, обумовлених структурою ґратки, причому коливання по різних напрямках абсолютно *незалежні* одне від одного. При цьому виходить, що кожен атом представляє собою *три осцилятори* з енергією  $E$ , обумовленою наступною формулою:

$$E = k_B T.$$

Ця формула випливає з теореми про рівнорозподіл енергії по ступенях свободи. Кожен осцилятор має одну *ступень свободи*, і тому його середня кінетична енергія дорівнює  $k_B T/2$ . Оскільки коливання відбуваються гармонічно, то й середня *потенціальна* енергія дорівнює середньої



кінетичної, а повна енергія – відповідно їх сумі. Число осциляторів в одному молі речовини складає  $3N_A$ , а їхня сумарна енергія чисельно дорівнює теплоємності тіла – звідси і впливає закон сталості теплопровідності.

Таким чином, найпростіше представлення про тепловий рух у кристалічній решітці зводиться до моделі *незалежного* осцилятора.

**Модель осцилятора і пружні хвилі.** Динамічна поведінка пружних зміщень атомів (або іонів) описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 2.12). У цій моделі частинка масою  $m$  пружно зв'язана з *нерухомою основою*. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань  $+x$  або  $-x$ , виникає *сила* (зумовлена пружністю зв'язку), що прагне повернути частинку. Ця сила пропорційна зміщенню  $x$  й спрямована в протилежний бік:  $f = -cx$ . Параметр  $c$  – це коефіцієнт пружності зв'язку, в даному разі зв'язку атома у кристалічній решітці. За пружного зміщення сила  $f$  врівноважує силу інерції рухомої частинки  $m(d^2x/dt^2)$ :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx.$$

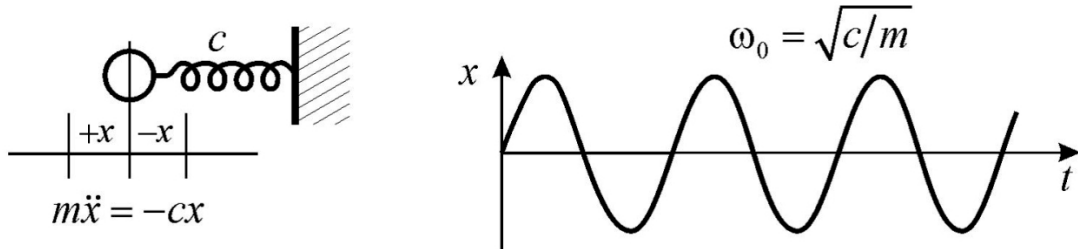


Рис. 2.12. Модель осцилятора і умовне зображення хвилі

Енергія відповідного осцилятора дорівнює:  $U = \int cx dx = \frac{1}{2} cx^2$ . Цей вираз описує параболічну потенціальну яму. Розв'язком наведеного рівняння є *пружні гармонічні коливання* осцилятора:  $x = x_0 \cos \omega_0 t$  (або  $x = x_0 \sin \omega_0 t$ ). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді  $x = x_0 \exp(i\omega_0 t)$ , де  $x_0$  – амплітуда і  $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$  – власна частота коливань осцилятора. Якщо частинка має електричний заряд  $q$ , то крім хвилі пружних (механічних) коливань виникають й хвилі електромагнітного поля.

Таким чином, згідно найпростішої моделі решіткової теплоємності, атом-осцилятор генерує хвилі, що поширюються у кристалі. Слід нагадати,

що просторовою характеристикою елементарної хвилі є її довжина  $\lambda$ , вимірювана в метрах, [м]. Часовою характеристикою хвилі є період коливань  $T$ , вимірюваний у секундах, [с]. На рис. 2.13, *а* просторове і часове представлення про найпростішу *одномірну хвилю* штучно розділені.

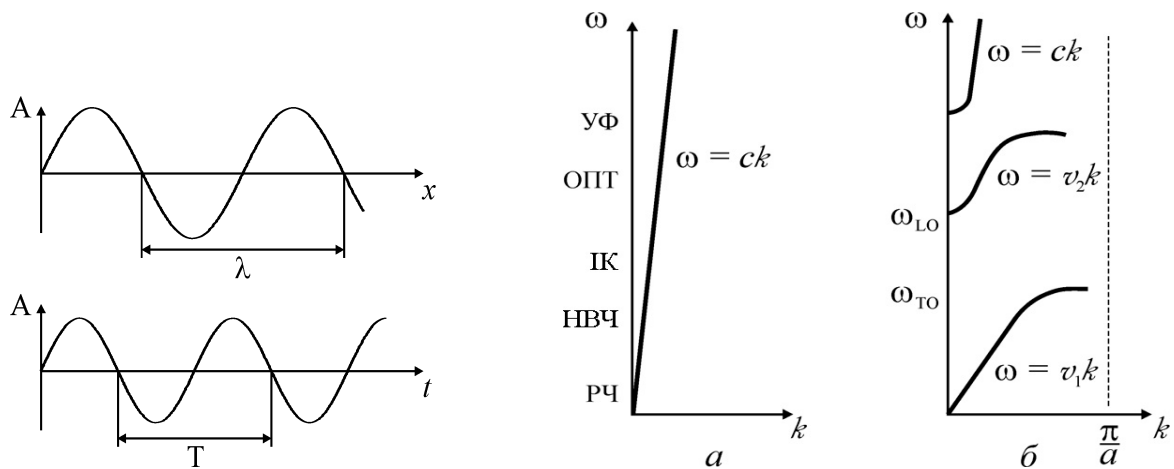


Рис. 2.13. Коливання у кристалах: ліворуч – просторове і часове представлення про одномірну хвилю де  $A$  – амплітуда хвилі; праворуч: *а* – залежність частоти  $\omega$  від хвильового вектору  $k$  для одномірної електромагнітної хвилі у вакуумі, *б* – у діелектричному кристалі в широкому спектрі частот (РЧ – радіочастоти, НВЧ – надвисокі частоти, ІК – частоти в діапазоні інфрачервоних хвиль, ОПТ – оптичний діапазон і УФ – ультрафіолетовий діапазон)

У фізиці твердого тіла для характеристики хвильових процесів використовуються *обернені* по розмірності величини: кругова частота хвилі  $\omega = 2\pi/T$  [радіан·с<sup>-1</sup>] і хвильовий вектор  $k = 2\pi/\lambda$  [м<sup>-1</sup>]. З пружною хвилею також пов'язані поняття двох швидкостей. По-перше, це швидкість переміщення фази хвилі – *фазова швидкість*  $v_{\text{фаз}} = \omega/k$ , що характеризує структуру хвилі, але не визначає безпосередньо швидкість переносу енергії хвилі.

Друга швидкість – це швидкість переносу енергії. Вона називається *груповою швидкістю*, тому що саме із цією швидкістю поширюється хвильовий пакет (група хвиль):  $v_{\text{гр}} = d\omega/dk$ . Рівність швидкостей  $v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}}$  означає *відсутність дисперсії* у тому середовищі, де поширюється хвиля, тобто, частота  $\omega$  *пропорційна* хвильовому вектору.

Саме така ситуація – відсутність дисперсії – має місце при поширенні електромагнітних хвиль (*фотонів*) у вакуумі:

$$v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}} = c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с (} c \text{ – швидкість світла)}.$$

Відповідна характеристика для одномірної хвилі у вакуумі показана на рис. 2.13, *а*.

Пружні хвилі у кристалічній решітці (фонони) у чимось подібні фотонам. У разі фононів ясно, що саме коливається – коливальний рух роблять частинки твердого тіла. Коли ж мова йде про електромагнітні коливання, то звичні класичні уявлення не придатні, оскільки згідно них ніщо, що не має маси, не може коливатися. Але електромагнітна хвиля (у найпростішому виді – це плоска хвиля визначеної частоти) являє собою ще одну форму існування матерії – *електромагнітне поле*. При цьому елементарною формою, з якої конструюються всілякі електромагнітні поля, є саме нескінченно протяжна у просторі і у часі хвиля.

Якщо для характеризуванні хвиль перейти від частоти до *енергії* ( $E = \hbar\omega$ ) та від до хвильового вектора до *імпульсу* ( $p = \hbar k$ ), то показані на рис. 2.13 залежності  $\omega(k)$  відповідають залежностям енергії «хвиль-частинок» від їх імпульсів:  $E(p)$ . Ця залежність називається *дисперсією* і є найважливішою характеристикою хвильового процесу. Під час розгляду різних моделей опису пружних хвиль у кристалах необхідним є саме закон дисперсії.

На відміну від вакууму (рис. 2.13, а), дисперсія неодмінно спостерігається під час розповсюдженні електромагнітних хвиль у будь-яких частково прозорих для хвиль твердих тілах. По-перше, електромагнітні хвилі у твердих тілах сповільнюються:  $v_{\text{тр}} \text{ і } v_{\text{фаз}} < c$ , а по-друге, ці швидкості стають залежними від хвильового вектора по різним функціональним законам. У підсумку, залежність  $\omega(k)$  стає не прямо пропорційною, тобто, має місце дисперсія хвиль, рис. 2.13, б. В *інфрачервоному діапазоні*, за низьких частот (порівняно з оптичними) електромагнітна хвиля взаємодіє з коливаннями ґратки іонного кристала (фононами), сповільнюючись до швидкості  $v_1 < c$ . Це відбувається внаслідок взаємодії електромагнітних хвиль з поперечними коливаннями кристалічної ґратки, гранична частота яких при хвильовому числі  $k \rightarrow 0$  на рис. 2.13, б позначена параметром  $\omega_{\text{ТО}}$ . Хвилі, що лежать у частотному інтервалі між  $\omega_{\text{ТО}}$  і  $\omega_{\text{ЛО}}$  (частотою подовжніх оптичних коливань ґрати), поширюватися в кристалі не можуть і від нього відбиваються. Аналогічний процес спостерігається і на ультрафіолетових хвилях (обидва процеси дисперсії будуть розглянуті далі у розділі 3).

Сповільнення електромагнітних хвиль у частково прозорих твердих тілах пояснюється тим, що ці хвилі збуджують коливання зв'язаних електричних зарядів (електронів, іонів), після чого такі коливання «несуть на собі» електромагнітну хвилю. Але тепер хвиля супроводжується

просторовим коливальним зміщенням матеріальних частинок із певною інертною масою (якої не було у вакуумі) і саме це зменшує швидкість електромагнітної хвилі у об'ємі твердого тіла. Необхідно також звернути увагу на те, що *період коливань* електромагнітної хвилі у речовині залишається таким же, а її швидкість зменшується. Наслідком цього є *зменшення довжини* електромагнітної хвилі при її розповсюдженні у об'ємі твердого тіла.

Повертаючись до закону сталості молярної теплоємності у кристалах, яка не залежить від сорту атомів (або іонів) твердого тіла і не залежить від температури, слід зауважити, що навіть ця – порівняно проста – модель однакових і незалежних один від одного осциляторів здатна пояснити цю особливість. Однак температурні дослідження теплоємності у ділянці низьких температур свідчать про різке зниження  $C_{\text{тв.т.}}(T)$ , рис. 2.11. Більш того, під час наближення до абсолютного нуля ( $T \rightarrow 0$ ) решіткова теплоємність зовсім зникає:  $C_{\text{тв.т.}} \rightarrow 0$ . Це свідчить про суттєві недоліки простої моделі *класичного* осцилятора. Залежність теплоємності твердих тіл від температури при низьких температурах пояснюється у *квантових* моделях Ейнштейна і Дебая.

**Квантова теорія теплоємності Ейнштейна.** Головним припущенням теорії є те, що атом-осцилятор у кристалічній решітці є *квантовим*, а не класичним. Крім того, як і у попередній моделі (рис. 2.12), осцилятори вважаються *незалежними*.

Енергія квантового осцилятора з частотою  $\nu$  поглинається (або випромінюється) тільки порціями – квантами  $h\nu = \hbar\omega$ . Схематично це показано на рис. 2.14 (діаграма ліворуч). У разі порівняно високої температури  $T_3$ , коли тепловий рух більш інтенсивний і середня тепла енергія решітки ( $k_B T_3$ ) набагато перевищує квант енергії осцилятора ( $k_B T_3 \gg \hbar\omega$ ), та обставина, що осцилятор квантовий, не має суттєвого значення, і тому виконується класичний закон Дюлонга–Пті.

Однак у разі низької температури середня енергія теплового руху вже приблизно така ж, як і енергія квантового осцилятора:  $k_B T_1 \sim \hbar\omega$ . Звичайно, розподіл енергії між коливаннями решітки хаотичний, але все більша кількість квантових осциляторів не сприймають (і не випромінюють) енергію, тобто теплоємність повинна зменшуватись зі зниженням температури.

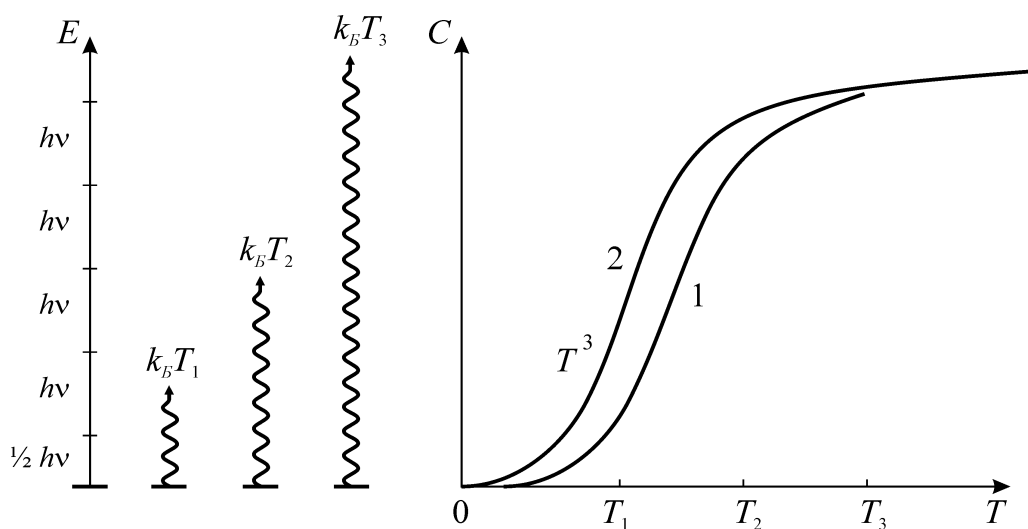


Рис. 2.14. Порівняння квантової моделі теплоємності незалежних осциляторів (крива 1) і моделі зв'язаних осциляторів (крива 2)

Саме цей результат і був одержаний Ейнштейном. Його теорія спирається на припущення, що атоми у кристалічній решітці поведуться як гармонічні осцилятори, які *не взаємодіють* один з одним (тому й частота коливань всіх осциляторів однакова). Число осциляторів у одному молі речовини дорівнює  $3N_A$  і енергія їх є квантованою:  $E = n\hbar\omega$ ,  $n \in N$ . Відповідно до моделі, запропонованої Ейнштейном, близько абсолютного нуля температури теплоємність прагне до нуля, а за високих температур, навпроти, виконується закон Дюлонга–Пті.

Температурна залежність  $C(T)$  у моделі Ейнштейна описується експонентою (рис. 2.14, крива 1). Однак експерименти свідчать, що насправді ця залежність у кристалах описується кубічною параболою:  $C \sim T^3$ . Це означає, що у кристалічній решітці треба враховувати зв'язок між сусідніми атомами. Такі розрахунки були зроблені Дебаєм.

**Модель Дебая** оцінює внесок коливань решітки у теплоємність. У моделі Дебая, яка правильно пророкує за низьких температур таку теплоємність, що пропорційна  $T^3$ , враховується, що атоми-осцилятори у кристалічній решітці пружно *зв'язані один з одним*, і тому їх коливання залежні.

Для пояснення впливу зв'язку атомів на частоти їх коливань на рис. 2.15, *а* зображені дві моделі – вільного і зв'язаного маятників. Для вільного маятника власна частота коливань  $\omega$  залежить тільки від його довжини – цей маятник імітує розглянуті вище моделі незалежного осцилятора. Ця ситуація порівнюється із двома пружно зв'язаними один з одним маятниками, коливальний процес яких вже більш складний: кожний

з них має однакову власну частоту  $\omega$ , але й з'являється також додаткова комбінаційна частота  $\Omega$ . Якби маятників було три, то для такої системи виникли б три характерні частоти. Очевидно, що для  $n$  маятників (що імітують кристалічну решітку з  $n$  атомами) характерних частот коливань буде вже  $n + 1$ .

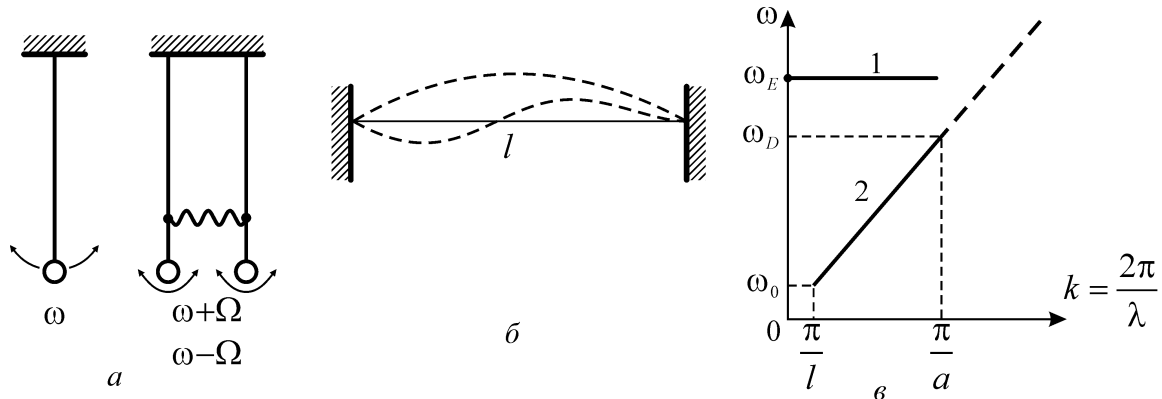


Рис. 2.15. Пояснення до моделі Дебая: *a* – поодинокий та два зв'язаних маятника, *б* – коливання струни – основний тон та перший обертон, *в* – залежність частоти коливання струни від її довжини, показані як  $\omega_E$  частота незв'язаного осцилятора (1), так і залежність  $\omega(k)$  для зв'язаних осциляторів (2) з максимальною частотою  $\omega_D$

Для подальшого пояснення моделі Дебая доцільно розглянути також коливання закріпленої на кінцях струни довжиною  $l$ , рис. 2.15, *б*. Основний «тон» звуку з частотою  $\omega_0$  відповідає довжині пружної хвилі  $\lambda = 2l$ . Обертони  $2\omega_0, 3\omega_0, \dots$  і так далі мають довжину хвилі відповідно  $l, 2l/3, \dots$  і так далі. Залежність кругової частоти  $\omega$  від оберненої довжини хвилі – модуля хвильового вектору  $k = 2\pi/\lambda$  – показана на рис. 2.15, *в*.

Розглядається складний рух центрів мас пов'язаних між собою  $N$  елементів решітки. Це складний рух (коливання решітки) вважається еквівалентним руху  $3N$  незалежних одновимірних гармонійних осциляторів. Координати цих гармонійних осциляторів називаються *нормальними координатами*, а їх коливання називаються *нормальними коливаннями*.

Внутрішня енергія і теплоємність твердого тіла складаються з адитивних внесків окремих нормальних коливань. Для виведення формули, яка описує залежність теплоємності від температури, необхідно знати частотний спектр нормальних коливань. Цей спектр може бути розрахований теоретично: у разі простої одноатомної решітки рішення містить три частотні (акустичних) гілки залежності  $\omega(k)$ , які відповідають трьом можливим незалежним орієнтаціям вектора поляризації хвиль

решітки, тобто трьох типів пружних хвиль, порушених у решітці (двох поперечних і однієї поздовжньої).

Як уже відмічалось, залежність  $\omega(k)$  – це закон дисперсії. У разі моделі Ейнштейна частота  $\omega_E$  від  $k$  не залежить – лінія 1 на рис. 2.15, в. Навпаки, згідно моделі Дебая ця залежність характеризується похилою лінією 2. Залежність  $\omega_D(k)$  така ж лінійна, як і для струни, але є й важливе обмеження: ця лінія *обривається для абсциси  $\pi/a$* , тобто на довжині хвилі  $\lambda = 2a$ , тому що у кристалі немає фізичного носія для більш коротких хвиль.

Розрахунок температурної залежності теплоємності у моделі Дебая (показаний графічно на рис. 2.15, крива 2) дає результат, добре погоджений з експериментом. У разі теплової рівноваги енергія  $E$  набору осциляторів з різними частотами  $\omega_k$  дорівнює сумі їхніх енергій:

$$E = \sum_k \langle n_k \rangle \hbar \omega_k = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar \omega,$$

де  $D(\omega)$  – число мод нормальних коливань на одиницю довжини інтервалу частот,  $n(\omega)$  – кількість осциляторів у твердому тілі, що коливаються з частотою  $\omega = 2\pi\nu$ . На рис. 2.16 порівнюється розподіл частот за моделлю Ейнштейна (дельта-функція при  $\nu_E$ ) і згідно моделі Дебая (пунктирна лінія). Видно, що модель Дебая ближча до реального розподілу частот.

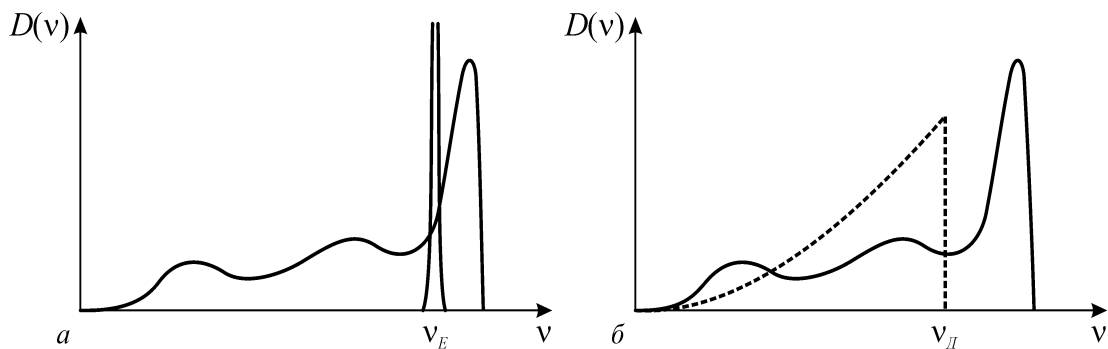


Рис. 2.16. Реальний розподіл частот у кристалічній решітці Li (суцільна крива) у порівнянні з моделями: а – модель Ейнштейна, пік при частоті  $\nu_E$ , б – модель Дебая (пунктир)

Згідно розрахункам, в області низьких температур енергія кристала із зростанням температури  $T$  збільшується внаслідок дії двох чинників: зростання середньої енергії  $k_B T$  нормальних коливань пропорційно  $T$  і зростання числа збуджених коливань пропорційно  $T^3$ . Тому в цілому енергія кристала росте пропорційно  $T^4$ :

$$E_{\text{гр}} \sim T^4.$$

Отже теплоємність решітки  $C \sim dE/dT$  пропорційна кубу температури:

$$C \sim T^3,$$

що добре узгоджується з експериментом. За високих температур всі нормальні коливання решітки вже збуджені, і тому подальше підвищення температури вже не може призводити до збільшення їх числа. Внаслідок цього в області високих температур зростання енергії твердого тіла може відбуватися тільки за рахунок підвищення *ступеня збудження нормальних коливань*, що викликає збільшення їх середньої енергії  $k_B T$  лінійно з  $T$ , тому й зміна енергії тіла в цілому повинна бути пропорційна  $T$ :

$$E_{\text{реш}} \sim T,$$

а теплоємність тіла  $C \sim dE/dT$  не повинна залежати від  $T$ :  $C = \text{const}$ . Таким чином, за високих температур теплоємність прагне до значення  $3R$  – відповідно до закону Дюлонга–Пті.

Характерна температура  $\theta_D$  називається *температурою Дебая* і вона фактично означає, що нижче її квантовий характер коливань кристалічної решітки стає визначальним. Таким чином,  $\theta_D$  приблизно вказує на температурну границю, нижче за яку починають впливати квантові ефекти. Через фундаментальні константи (сталу Планка  $h$  і сталу Больцмана  $k_B$ ) температура Дебая може бути виражена через частоту Дебая:  $\omega_D = 2\pi\nu_D$ . Дійсно, аналогічно рівнянню  $k_B T = h\nu$ , можна визначити  $k_B \theta_D = h\nu_D$  так що

$$\theta_D = (h/k_B)\nu_D \quad \text{або} \quad \theta_D = (\hbar/k_B)\omega_D.$$

Для різних кристалів значення частоти Дебая лежить у межах  $\nu_D = 10^{13} \dots 10^{14}$  Гц. Ці частоти пружних коливань розташовані у інфрачервоному діапазоні спектру електромагнітних хвиль.

Вважається, що за температури Дебая збуджуються практично всі моди (типи) коливань у даному твердому тілі. Під час подальшого підвищення температури нові моди коливань вже не з'являються, а лише підвищується амплітуда вже існуючих коливальних мод, тобто їхня середня енергія з ростом температури зростає.

Для різних кристалів значення  $\theta_D$  може сильно відрізнятися. Як правило, для кристалів  $\theta_D \sim 300 \dots 400$  К. Для найважливіших кристалів електроніки – кремнію  $\theta_D = 650$  К, германію  $\theta_D = 380$  К і кварцу  $\theta_D = 250$  К. Для лужно-галоїдних кристалів  $\theta_D$  варується від значення  $\theta_D = 730$  К для



LiF до  $\theta_D = 100$  K для RbI. Найбільша температура Дебая спостерігається у алмазі:  $\theta_D = 1860$  K, відповідно, у ньому й найвища Дебаєвська частота.

Теорія Дебая дуже добре співпадає з експериментом. Для демонстрації цього експериментальні дані на рис. 2.17 подано як залежність теплоємності від *відносної* температури:  $T/\theta_D$ . Треба зазначити, що температура Дебая характеризує не тільки теплоємність, але й інші властивості твердого тіла (теплопровідність, теплове розширення, температуру плавлення, пружні властивості, тощо).

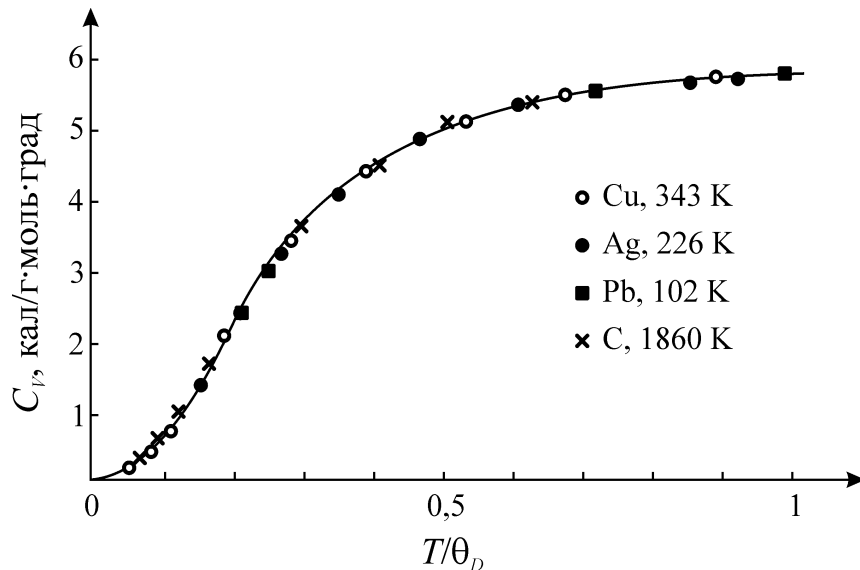


Рис. 2.17. Температурна залежність теплоємності у масштабі  $T/\theta_D$  для різних елементів

**Теорія Борна** для багатьох розрахунків властивостей твердих тіл дає значно більшу точність, ніж теорія Дебая. Тверде тіло розглядається як решітка, що складаються з точкових мас, пружно з'єднаних між собою. Враховується не тільки взаємодія найближчих атомів, але й сили, що діють між атомами на більш далеких відстанях. У випадку найбільш простої моделі, якою є одномірна модель з центральними силами (розглядається далі у розділі 3), показано, що припущення Дебая про те, що дисперсія швидкості пружних хвиль відсутня, неправомірно. Однак у разі *низьких температур* врахування дисперсії не змінює закону Дебая про те, що температурна залежність решіткової теплоємності кубічна:  $C \sim T^3$ .

Треба зазначити, що теплоємність – величина екстенсивна, тобто можна говорити про теплоємності окремої молекули або атома, потім їх підсумувати і отримати теплоємність одного граму або одного молю речовини. Далі розглядається внесок у теплоємність вільних електронів.

**Теплоємність електронного газу.** Під час утворення кристалічної решітки металу валентні електрони усупільнюються, і позитивні атомні

залишки (іони) знаходяться у атмосфері електронного «газу», який і забезпечує зв'язок іонів у кристалі. Коли на метал діє зовнішнє електричне поле, ці електрони створюють потік, званий електричним струмом, тому їх називають електронами провідності. Якщо поле відсутнє, то електрони не припиняють свій рух, але він відбувається неупорядковано. Із зростанням температури тіла разом зі збільшенням амплітуди коливань іонів у кристалічній решітці повинна зростати і кінетична енергія електронів провідності, а значить, вони *повинні давати внесок у сумарну теплоємність металу*.

Якби електрони вели себе як класичні вільні частки ідеального газу і кожен з них робив би внесок в теплоємність незалежно від інших, то цей внесок складав би  $3/2 k_B T$ . Якщо у діелектриках за умови  $T > \theta_D$  повна теплоємність відповідає закону Дюлонга – Пті, тобто приймає значення  $3R$ , то і для металів, за цією ж логікою, можна очікувати значення  $(3 + 3/2)R = 9/2R$  на моль речовини. У цьому випадку теплоємність навіть у разі простого одновалентного металу становила б значення на третину більшу за теплоємність діелектрика. Однак експерименти свідчать, що насправді теплоємність металів за високих температур мало відрізняється від теплоємності діелектриків. Отже, оцінка вкладу електронів провідності у питому теплоємність не може бути проведена на основі класичної теорії.

Згідно квантової теорії теплоємність виродженого електронного газу пропорційна першому ступеню температури, тобто залежить від температури лінійно:

$$C_{\text{ел}} = \gamma T,$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт, чисельне значення становить близько  $4 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>). Отже, за кімнатної температури (300 К) внесок електронів у повну теплоємність становить приблизно  $12 \cdot 10^{-2}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>), що на *два порядки за значенням нижче*, ніж решіткова теплоємність (яка дається законом Дюлонга–Пті).

Справа у тому, що за звичайних температур термічному збудженню піддається лише *незначна частина* вільних електронів металу. Пояснюється таке співвідношення тим, що вклад у електронну теплоємність вносять лише ті електрони, які мають енергію, близьку до енергії Фермі (розділ 3). Електрони з енергіями, набагато нижчими за енергію рівня Фермі, не можуть отримувати тепло, оскільки для збільшення енергії їм потрібно було б перейти на близькі енергетичні рівні

всередині зони, а ці рівні зайняті іншими електронами. За принципом Паулі перехід у зайнятий іншим електроном стан неможливий.

Але у разі дуже низьких температур (зазвичай – нижче за 10 K) внесок теплоємності електронного газу  $C_{\text{ел}}$  у металах вже перевищує внесок решіткової теплоємності  $C_{\text{гр}}$  і стає визначальним. В основі даного висновку лежить той факт, що електронна теплоємність зменшується з температурою *лінійно*, а решіткова – за законом  $T^3$ . Це й дає можливість для експериментального визначення коефіцієнта  $\gamma$  шляхом вимірів теплоємності в умовах низьких температур.

Коли температура нижче за  $\theta_D$ , повна теплоємність металу може бути представлена у вигляді

$$C = C_{\text{ел}} + C_{\text{реш}} = \gamma T + \alpha T^3,$$

де коефіцієнт  $\alpha$  – постійна величина. Якщо уявити цю формулу у вигляді

$$C/T = \gamma + \alpha T^2,$$

то графік залежності від представлятиме собою пряму (рис. 2.18), причому перетин цієї прямої з віссю ординат дає значення коефіцієнта  $\gamma$ , а нахил прямої – значення  $\alpha$ .

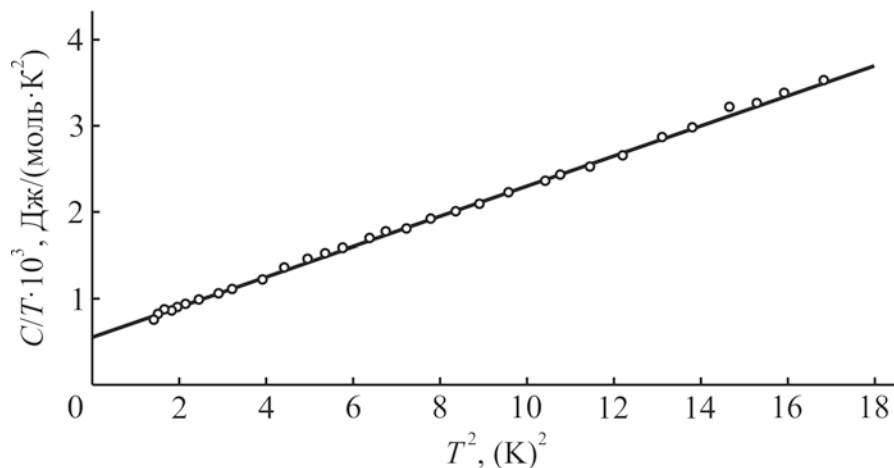


Рис. 2.18. Залежність  $C/T$  від  $T^2$  для срібла

На кінець треба зауважити, що існує така тверда речовина із впорядкованою структурою, у якій температурна залежність теплоємності за низьких температур не кубічна, а *квадратична*:  $C \sim T^2$ . Це графіт, структура якого може бути розглянута як сукупність двохвимірних шарів вуглецю. Модель такої структури – плоска решітка, у якій хвилеві вектори коливань рівномірно розташовані у двовимірному оберненому просторі. У такому разі розподіл низькочастотних коливань буде пропорційним  $\nu d\nu$  що й призводить до квадратичної залежності теплоємності.

До цього слід додати, що не тільки фононний, але й електронний спектр двовимірної решітки вуглецю (*графену*) має визначні особливості: залежність енергії електронів  $E$  від імпульсу  $p$  у графені лінійна:  $E = \hbar p$ , а не квадратична ( $E = \hbar^2 p^2 / 2m$ , як в усіх інших напівпровідниках).

## 2.8. Теплопровідність твердих тіл

Теплопровідність – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої частини. Теплообмін може відбуватися у будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм переносу теплоти залежить від агрегатного стану речовини. Це обумовлене прагненням системи зайняти стан, найбільш близький до термодинамічної рівноваги, що й виражається у вирівнюванні температури.

Коефіцієнтом теплопровідності називається кількісна оцінка здатності конкретної речовини проводити тепло. У стаціонарному режимі потік теплової енергії, що передається за допомогою теплопровідності, пропорційний градієнтові температури:

$$\Delta Q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

де  $\Delta Q$  – вектор потоку тепла – кількість енергії, що проходить в одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної напрямку переносу тепла,  $\lambda$  – *коефіцієнт теплопровідності* (іноді називаний просто теплопровідністю),  $T$  – температура.) Це співвідношення відоме як закон теплопровідності Фур'є.

У спрощеній моделі (в інтегральній формі) мова йде про стаціонарний потік тепла від однієї грані паралелепіпеда до іншої, і формула теплопереносу запишеться так:

$$P = -\frac{\lambda s \Delta T}{h},$$

де  $P$  – повна потужність теплових втрат,  $s$  – площа перетину паралелепіпеда,  $\Delta T$  – перепад температур граней,  $h$  – довжина паралелепіпеда, тобто відстань між гранями.

Так, як у разі явища переносу електричного заряду – електропровідності – крім питомої провідності  $\sigma$  широко використовується також обернена величина – електроопір  $\rho = 1/\sigma$ , так і для явища теплопереносу корисним параметром виявляється *тепловий опір*:  $w = 1/\lambda$ .

Треба також зауважити, що як теплопровідність  $\lambda_{ij}$ , так і обернена до неї фізична величина  $w_{ij}$  – тепловий опір – для анізотропних кристалів поводять себе як матеріальні (симетричні) тензори другого рангу і можуть бути описані поверхнею другого порядку (можуть мати вигляд еліпсоїду).

Теплова енергія може переноситися *електронами*, а також поширюватися за допомогою пружних хвиль (*фононів*). Для різних твердих тіл теплопровідність може розрізнятися у тисячі разів.

У *металах* теплопровідність порівняно велика і домінує електронний характер переносу тепла ( $> 90\%$ ). За нормальної температури ( $\sim 300$  K) найбільша теплопровідність серед металів спостерігається для срібла:  $\lambda = 430$  Вт/(м·К). Дещо поступаються сріблу мідь:  $\lambda = 390$  Вт/(м·К), золото:  $\lambda = 320$  Вт/(м·К) і алюміній:  $\lambda = 230$  Вт/(м·К). В інших металах і сплавах  $\lambda < 100$  Вт/(м·К).

У *напівпровідниках* механізм теплопереносу переважно фононний (решітковий). Цей механізм за величиною теплопровідності у разі нормальних умов, як правило, поступається електронній теплопровідності металів. Наприклад, за температури  $\sim 300$  K для кремнію (Si)  $\lambda = 150$  Вт/(м·К), для германію (Ge)  $\lambda = 70$  Вт/(м·К) і для арсеніду галію (GaAs)  $\lambda = 40$  Вт/(м·К). Крім того, фононна теплопровідність у напівпровідниках та діелектриках суттєво залежить від температури; на рис. 2.19 показано температурний хід теплопровідності для трьох найбільш важливих у мікроелектроніці кристалів: Si, Ge та SiO<sub>2</sub>.

У *діелектриках* теплопровідність виключно фононна, але іноді вона досить велика: для оксиду берилію (BeO)  $\lambda = 80$  Вт/(м·К), для оксиду магнію (MgO)  $\lambda = 60$  Вт/(м·К) і для сапфіру ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\lambda = 40$  Вт/(м·К). Саме ці діелектрики й використовуються в електронних приладах, коли треба забезпечити високу теплопровідність діелектричної підкладки або діелектричного прошарку. Тим не менш, у більшості діелектриків фононна теплопровідність за нормальної температури у десятки разів менша, ніж у металах. Наприклад, для хлориду натрію (NaCl)  $\lambda = 6$  Вт/(м·К), для кварцу (SiO<sub>2</sub>)  $\lambda = 14$  Вт/(м·К), а теплопровідність кварцового скла ще нижча:  $\lambda = 1$  Вт/(м·К).

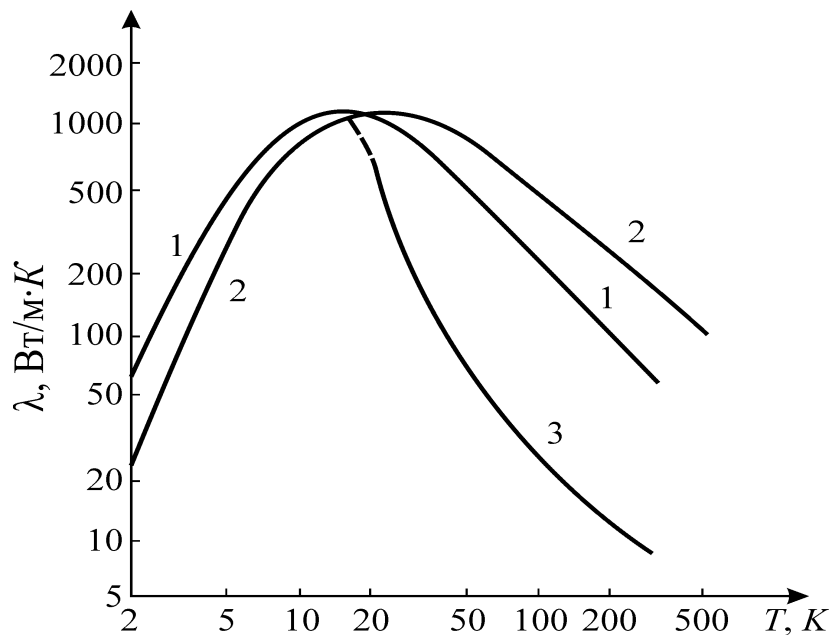


Рис. 2.19. Температурна залежність теплопровідності для кристалів: 1 – германію, 2 – кремнію, 3 – кварцу

Однак рекордсменом серед твердих тіл по коефіцієнту теплопровідності за нормальної температури є не метал, але діелектрик *алмаз*: за температури 300 К у ньому  $\lambda > 1000 \text{ Вт/(м·К)}$ . Ця особливість алмазу пояснюється далі у зв'язку з теорією коливань кристалічної решітки (висока температура Дебая). Докладний розгляд решіткового механізму теплопровідності потребує представлень про фонони, а основні експериментальні спостереження такі:

- Сполуки легких елементів, наприклад, алмаз, BeO чи MgO мають високу теплопровідність, тому що вони мають відносно *малу атомну масу* і *високі модулі пружності* (через невеликий атомний радіус). Ці фактори призводять до високої швидкості поширення пружних хвиль, що й зумовлює підвищену теплопровідність.

- Стекла й інші аморфні матеріали мають низьку теплопровідність у порівнянні з їх кристалічними модифікаціями, тому що пружні хвилі у неупорядкованій структурах поширюються гірше, ніж у структурах з високою упорядкованістю.

- Підвищення температури приводить до зниження теплопровідності всіх кристалічних твердих тіл, тому що зростає інтенсивність хаотичних теплових коливань кристалічної решітки, що відбивають і розсіюють пружні хвилі.

**Механізм решіткової теплопровідності.** Теплова енергія твердого тіла зосереджена в пружних коливаннях його частинок. Для *довгих хвиль*

(порівняно з постійною кристалічної решітки) швидкість поширення коливань дорівнює швидкості звуку і складає кілька кілометрів у секунду. Швидкість звуку легко вимірюється у твердих тілах за допомогою двох п'єзоелементів (один служить випромінювачем ультразвуку, а другий – приймачем сигналу). Для кристалів кварцу швидкість звуку дорівнює  $v_{зв} = 4...6$  км/с (в залежності від орієнтації кристалу і поляризації коливань), для германію  $v_{зв} \approx 5$  км/с и для кремнію  $v_{зв} \approx 9$  км/с.

Але для *коротких хвиль* («теплових») хвиль швидкість поширення в кристалі значно зменшується, проте по абсолютній величині вона залишається ще досить великою у разі «ідеального механізму» поширення теплоти. Тим не менш, тепловий опір реального кристалу залишається значним – зазвичай теплопровідність невелика. Причину цієї невідповідності П. Дебай пояснив розсіянням теплових хвиль під час їх руху в кристалі. Максимум енергії в тепловому спектрі приходить на короткі хвилі з граничною довжиною, порівнянної з величиною міжатомних відстаней. Чим коротше довжина хвиль, тим більше стає їх розсіяння на статичних дефектах (неоднорідностях структури), викликаних домішками, мозаїчністю і механічними деформаціями.

Звукові хвилі поширюються у твердих тілах без помітного розсіяння тому, що довжина звукових хвиль значно більше розмірів атомарних і мікроскопічних дефектів структури (довгі звукові хвилі лише відбиваються на поверхні тіла). Для звукових хвиль тверді тіла являють собою *прозорі* середовища, тоді як для хвиль, що відповідають високочастотній області спектра (саме до них належать теплові коливання) тверді тіла є *мутним* середовищем. Короткі пружні хвилі інтенсивно розсіюються на неоднорідностях структури мікроскопічного й атомарного масштабу, кількість яких у реальних кристалах збільшується зі зменшенням масштабу дефектів. Тому для коротких акустичних хвиль пружні хвилі випробують багаторазове дифузійне розсіювання. Саме це й знижує ефективну швидкість поширення коротких хвиль, подібно тому як зіткнення частинок знижують швидкість дифузії в газах, хоча абсолютна величина швидкості поступального руху частинок може зберігати велике значення.

Але одного розсіювання теплових хвиль на статичних дефектах структури або їх відбиття від поверхні кристалів ще недостатньо для пояснення теплового опору. З аналізу залежності теплопровідності від концентрації дефектів структури можна зробити висновок, що значне

розсіювання теплових хвиль повинне мати місце й в ідеальному кристалі, практично позбавленому статичних неоднорідностей. Таке розсіювання можливе тільки на *динамічних неоднорідностях* кристала, викликаних тепловим рухом. Отже, повинне відбуватися *взаємне розсіювання самих теплових хвиль на теплових хвилях – фононах*.

Збуджений стан кристалічної решітки традиційно описується існуванням «ідеального» газу фононів. Тому для якісного розгляду теплопровідності користуються результатами, одержаними у кінетичній теорії газів:

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l = \frac{1}{3} C v^2 \tau,$$

де  $C$  – теплоємність,  $v$  – середня швидкість частинок,  $l$  – середня довжина вільного пробігу (до зіткнення з іншою частинкою) і  $\tau$  – час вільного пробігу.

Фонони часто порівнюють з газом. Однак на відміну від газу, у якому число молекул постійне (молекули не можуть проникати через стінки судини), фонони можуть як з'являтися, так і зникати на поверхні зразка. Таким чином, фонони здатні як відбиватися від поверхонь кристалічного зразка, так і поглинатися (зароджуватися) на його кінцях, передаючи свою енергію оточуючому середовищу.

В *гармонічному наближенні* теплового хаотичного руху пружних хвиль фонони поширюються без взаємодії – діє принцип суперпозиції полів. Пружні *лінійні хвилі*, пов'язані з пружними зсувами частинок, будуть рухатися незалежно одна від іншої. Тому у гармонічному наближенні буде відсутнє не тільки термічне розширення кристалів ( $\alpha = 0$ ), але в ідеальному нескінченному кристалі буде відсутнім і тепловий опір ( $w = 0$ , якщо  $\lambda \rightarrow \infty$ ). Тепловий потік у кристалі під час відсутності процесів взаємодії фононів схожий на перенос тепла шляхом конвекції в газі, що тече через відкритий на кінцях циліндр.

Для пояснення можливості перерозподілу енергії між різними хвилями і встановлення теплової рівноваги в кристалі необхідно допустити *ангармонізм*, тобто нелінійність теплових коливань атомів, коли порушується закон пропорційності між зсувом частки з положення рівноваги, викликаним тепловим рухом, і пружною силою, що повертає частинку (порушується закон Гука).



Таким чином, під час зіткнення фононів треба враховувати ангармонізм. Розглядаються два процеси такого зіткнення: нормальні процеси ( $N$ -процеси) і так звані процеси «перекиду» ( $U$ -процеси).

*Нормальний процес розсіювання* – це таке фононне зіткнення, за якого початковий і кінцевий квазіімпульси фононів рівні один одному. У процесі такого зіткнення двох фононів утворюється один фонон зі збереженням як *сумарної енергії*, так і *сумарного імпульсу* обох фононів. Таким чином, зберігається напрямок передачі теплової енергії, і тому тепловий опір не виникає.

Тепловий опір (і суттєве обмеження теплопереносу) виникає у разі іншого процесу розсіювання – у *процесі перекиду* – коли імпульси початкового і кінцевого фононів після зіткнення відрізняються на ненульовий вектор оберненої решітки. Енергія під час зіткнення зберігається, але закон збереження квазіімпульсу стає специфічним – змінюється напрямок руху фононів. Саме такі  $U$ -процеси і є причиною теплового опору у кристалах.

У разі низьких температур реалізується, в основному, нормальний процес розсіювання; тому чим нижче температура – тим вище повинна бути решіткова теплопровідність. Іноді вплив низьких температур на закон збереження квазіімпульсу виражають твердженням, що за досить низьких температур (коли домінуючими процесами розсіювання є нормальні процеси) решіткова теплопровідність прагне до нескінченності.

Зі зниженням температури число фононів, здатних взяти участь у процесах перекиду, спадає по експоненті. Без процесів перекиду теплопровідність мала б нескінченно велику величину. На рис. 2.20 показано типові експериментальні криві температурної залежності теплопровідності чистих діелектричних кристалів різного розміру.

Приблизно нижче температур 10 К теплопровідність обмежується розсіюванням пружних хвиль *на поверхні* кристалів. За низьких температур залежність  $\lambda(T)$  виникає винятково за рахунок питомої теплоємності, пропорційної  $T^3$ , причому чим більше поперечний переріз зразка, тим вище його теплопровідність.

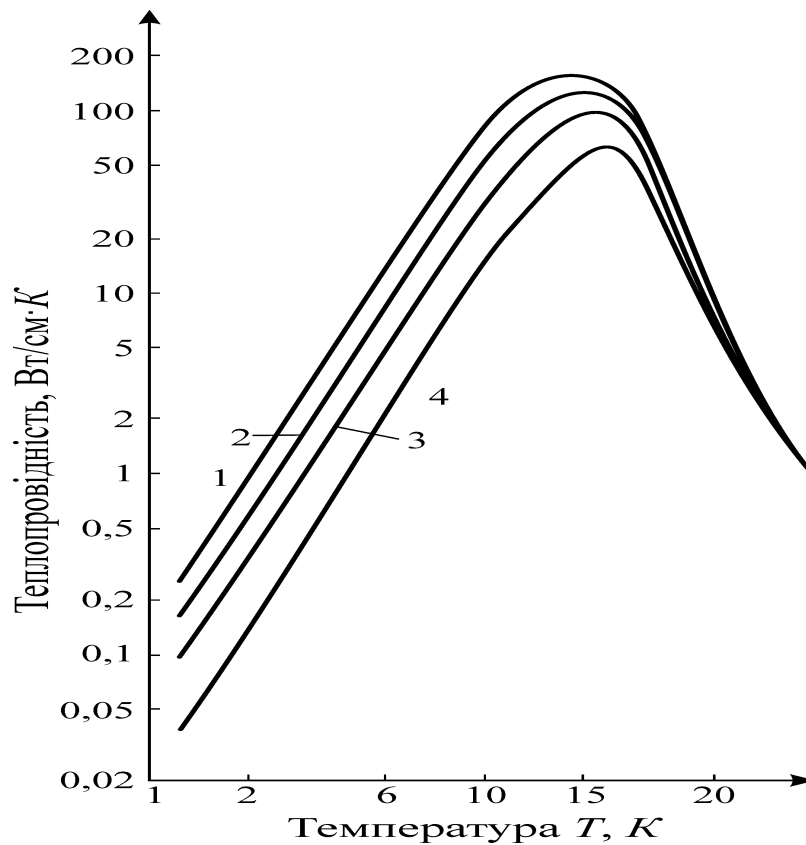


Рис. 2.20. Низькотемпературна решіткова теплопровідність чистих кристалів діелектрика LiF для зразків різного розміру, мм<sup>2</sup>: 1 – 8×6; 2 – 4×4; 3 – 2×2; 4 – 1×1

З підвищенням температури до 15 К починають помітно діяти  $U$ -процеси (перекиду), і теплопровідність, досягши максимуму, починає зменшуватися. Максимум має місце тоді, коли довжина вільного пробігу, що відповідає фонон-фононному розсіюванню, стає порівнянної з довжиною вільного пробігу, що відповідає розсіюванню на поверхні. За умов подальшого підвищення температури теплопровідність швидко (по експонентному закону) падає, оскільки стрімко наростає частота фонон-фононного розсіювання.

Імовірність розсіювання окремого фонуна, що дає внесок у тепловий потік, тим вище, чим більше число інших фононів, на яких він може розсіятися, і тому час релаксації  $\tau$  повинний падати з підвищенням температури. Крім того, оскільки за високих температур питома теплоємність вже практично не залежить від температури (закон Дюлонга–Пті), то варто очікувати, що й теплопровідність буде падати з підвищенням температури у діапазоні високих температур.

Це підтверджується експериментом. Теплопровідність вище за 100 К звичайно зменшується з ростом температури по закону Ейкена:

$$\lambda \sim 1/T^x,$$

178

де  $1 < x < 2$ . Певна невизначеність ступеню  $x$  у цьому емпіричному законі виникає через конкуренцію між різними процесами розсіювання фононів.

Отже, температурна залежність теплопровідності у широкому діапазоні температур повинна бути наступною. У разі дуже низьких температур теплопровідність обмежується температурно-незалежними процесами розсіювання, обумовленими геометрією зразка і чистотою речовини, з якої він виготовлений. Тому вона буде зростати пропорційно  $T^3$  – так само, як і питома теплоємність. Це зростання продовжується доти, поки не буде досягнута температура, за якої процеси перекиду ( $U$ -процеси) стають настільки інтенсивними, що довжина вільного пробігу теплових хвиль виявляється малою. У цій точці теплопровідність досягає максимуму, а потім вона починає швидко спадати, спочатку експоненціально, завдяки зростанню частоти процесів перекиду з підвищенням температури. Потім різке експонентне зниження теплопровідності замінюється більш повільним, рис. 2.19 – просто через те, що за високих температур появляється дуже велике число фононів, здатних взяти участь в  $U$ -процесах розсіювання.

**Електронна теплопровідність і закон Відемана–Франца.** Теплопровідність металів, як і електропровідність, значно перевершує теплопровідність діелектриків. З цього можна зробити висновок, що теплопередача у металах здійснюється в основному не кристалічною решіткою, а електронами. На підставі експериментальних даних було встановлено, що для всіх металів відношення теплопровідності  $\lambda$  до електричної провідності  $\sigma$  при постійній температурі однаково:

$$\lambda/\sigma = \text{const.}$$

Лорентцем було показано, що відношення  $\lambda/\sigma$  змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі  $T$ :

$$\lambda/\sigma = L_0 T,$$

де  $L_0$  – стала, однакова для всіх металів, називається числом Лоренца. Взаємний зв'язок електричної провідності і теплопровідності пояснюється тим, що обидві ці властивості металів обумовлені в основному рухом електронів. За кімнатної температур спостережувані значення  $L_0$  добре узгоджуються з теоретичними. Однак є метали (наприклад, Be), які не

підкоряються закону Відемана–Франца. Причиною цього є велике значення температури Дебая для цих металів.

## Узагальнення

1. До механічних властивостей, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, відносяться, в основному, пружність, міцність, твердість і в'язкість і та ін. Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю слід вважати *пружність* (яка залежить сили зв'язку атомів у кристалах) та *швидкість пружних хвиль* у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на тверде тіло характеризується тензором механічної напруги  $X_{ij}$ . Цей симетричний ( $X_{ij} = X_{ji}$ ) тензор другого рангу своєю фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ( $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$ ), структура якого узгоджується із *внутрішньою* симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, у той час, як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, *прикладених до кристала ззовні*.

3. У різних випадках технічного застосування твердих тіл в електроніці, у залежності від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто, від симетрії тензора  $X_{ij}$ ) слід розрізняти п'ять важливих випадків: лінійно-напружений стан (одноосьове напруження), площинно-напруженого стан (двохосьове напруження), об'ємно-напружений стан (тривимірне напруження) та напруження чистого зсуву. Окремий важливий випадок – це гідростатичний тиск, за якого усі компоненти напруження однакові  $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$ , де  $p$  – питомий тиск.

4. У залежності від симетрії механічного навантаження й симетрії кристалу деформація в ньому (яка теж є симетричним тензором другого рангу  $x_{kl} = x_{lk}$ ) також класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну. Двовимірні напруження та деформації розтягування-стиску необхідно враховувати у сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Із закону Гука, що стверджує лінійну пропорціональність деформації і механічного напруження, випливають два дуже важливих для твердих тіл тензори: тензор пружної жорсткості  $c_{mnkp}$  (названий також

модулем Юнга) і обернений до нього тензор пружної податливості  $s_{mnkp}$ . Обидва вони – симетричні матеріальні тензори четвертого рангу. Важливими для деяких застосувань твердих тіл є об’ємна стискальність  $\langle s \rangle$  та об’ємний модуль; вони визначаються через компоненти тензорів пружної жорсткості або податливості.

6. Поширення одномірних, поверхневих та об’ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, тощо – теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустoeлектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

7. Теплові властивості, що обумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю. *Потенціальною енергією* називається частина енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення частинок системи або тіла у зовнішньому силовому полі. В твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і викликають притягання різнойменних зарядів і відштовхування однойменних. *Кінетична енергія*, або енергія руху у твердих тілах зумовлена тим, що атоми безупинно роблять коливання у результаті теплового збудження.

8. Термодинамічна функція, називана *ентальпією (тепломісткістю)*, характеризує стан системи або матеріалу. Ентальпія–тепломісткість зростає у міру збільшення температури. *Ентропія* є мірою внутрішнього безпорядку (хаотичності) системи. *Вільна енергія Гельмгольца* мінімальна для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються за умов постійного об’єму і температури. *Вільна енергія Гіббса* характеризує рівновагу системи.

9. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх зв’язків атомів, іонів або молекул, у тому числі і величину енергії цих зв’язків. Ця енергія значною мірою визначається таким фундаментальним параметром кристала, як його температура плавлення. У кристалах кубічної симетрії, до яких відноситься більшість металів і багато напівпровідників, теплове розширення *ізотропне*, але більшість кристалів

діелектриків (піроелектрики і п'єзоелектрики) є суттєво анізотропними кристалами і у них теплове розширення анізотропне.

10. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі при його нагріванні. Чисельно питома теплоємність дорівнює енергії, яку потрібно ввести в одиницю об'єму матеріалу, щоб нагріти його на один градус. Теплоємність залежить від температури: поблизу нуля Кельвіна вона мала, потім зростає як  $T^3$ , а в нормальному діапазоні температур слабо змінюється з ростом температури. Будь-які скачки теплоємності пов'язані зі структурною перебудовою тіл.

11. Розглядаються кілька теорій решіткової теплоємності твердого тіла: *Закон сталості теплоємності* (закон Дюлонга–Пті), виведений із класичних представлень і з певною точністю справедливий для нормальних і підвищених температур. *Квантова теорія теплоємності Ейнштейна* – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. *Квантова теорія теплоємності Дебая*, що заснована на моделі коливань континуума і більше погоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. *Динамічна теорія кристалічної решітки Борна* – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної решітки, що включає й теорію теплоємності.

12. Теплоємність залежить від руху атомів, а атоми у кристалі не ізольовані друг від друга. Тому кожен атом не коливається незалежно, але рухається разом із сусідніми атомами, так що у кристалі біжать хвилі коливань. При цьому кожна хвиля з визначеним хвильовим вектором  $k$  має і визначену частоту  $\omega$ . Тому всю хвилю можна розглядати як осцилятор, що коливається з частотою  $\omega(k)$ . Осцилятор з частотою  $\omega_j(k)$  – елементарна форма руху атомів у кристалі, тобто *структурна одиниця коливального руху атомів кристала*. І хоча рух кожного осцилятора елементарний, тобто нерозкладний, у ньому беруть участь всі атоми твердого тіла. Кожен осцилятор рухається, в принципі, незалежно від інших. Тому енергія коливального руху атомів є сумою енергій окремих осциляторів. *Таким чином, енергія взаємодіючих один з одним атомів (молекул, іонів) виявляється рівній сумі енергій невзаємодіючих один з одним осциляторів.*

13. Значення енергії осцилятора, якщо залишатися на позиціях класичної механіки, може бути яким завгодно: чим більше амплітуда коливання, тим більше і енергія:  $U = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ , де  $m$  – маса осцилятора,  $\omega$  –

його частота. У квантовій механіці енергія осцилятора повинна приймати тільки дискретні значення:  $U = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Квантові властивості осцилятора потрібно враховувати тільки для *мікроскопічних об'єктів*, оскільки для вивченні руху *макроскопічних* тіл враховувати дискретність рівнів енергії не потрібно: дозволені рівні енергії розташовані настільки близько друг до друга, що їх дискретністю можна попросту зневажити.

14. У газі класичних часток середня енергія кожної частки дорівнює  $\frac{1}{2}k_B T$ , де  $T$  – температура газу і  $k_B$  – постійна Больцмана. Тверде тіло представляється як «судина для газу осциляторів». Але енергія осцилятора дорівнює сумі кінетичної і потенційної енергії. У середньому вони рівні один одному. Середня енергія кожного осцилятора, за законами класичної фізики, дорівнює  $k_B T$ . Це дає можливість визначити, коли можна користуватися формулами класичної механіки, а коли необхідно залучати квантову. Для цього треба порівняти відстань між енергетичними рівнями осцилятора  $\hbar\omega$  з енергією  $k_B T$ . При будь-якій температурі найдуться осцилятори, для яких  $\hbar\omega < k_B T$  і до яких, отже, застосовна класична механіка. Однак за умови  $k_B T \gg \hbar\omega$  класична механіка застосовна до всіх осциляторів і її можна застосовувати до високотемпературного дослідження властивостей твердого тіла.

15. Фізичну величину  $\hbar\omega_D$  називають енергією Дебая. Вона порівнюється з тепловою енергією  $k_B T$  при деякій температурі, називаною температурою Дебая, що позначають як  $\theta_D$ . Таким чином,  $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$ , відкіля випливає:  $\theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ . Таким чином, для даного кристала характерна як дебаєвська частота пружних коливань  $\omega_D = 2\pi\nu_D$ , так і характерна для того ж кристала температура Дебая  $\theta_D$ , що пов'язані один з одним через фундаментальні константи – постійну Планка  $\hbar$  і постійну Больцмана  $k_B$ . Тому теоретики часто оцінюють температуру в одиницях «частоти», а частоту – «температурою».

16. Для більшості твердих тіл температура Дебая не перевищує «нормальну» температуру, тобто  $\theta_D < 300$  К (зазвичай  $\theta_D$  менше кімнатної температури). Тому майже усі тверді тіла в нормальних умовах (20 °С) не виявляють квантових особливостей. Однак спостерігаються й важливі для практики виключення (алмаз, оксид берилію, оксид магнію й ін.), для яких температура Дебая аномально висока (більш ніж 1000 К). Такі кристали,

навіть будучи діелектриками, мають дуже високу теплопровідність у нормальних умовах і тому важливі для застосування в електронній техніці. У разі низьких температур головний внесок у коливальну енергію кристала вносять *довгі акустичні хвилі*. Енергія відповідних їм осциляторів мала, і тому вони легко збуджуються. Короткі акустичні хвилі й *оптичні хвилі* практично не збуджуються в умовах низьких температур: на їх порушення, коли температура  $T < \theta_D$  не вистачає теплової енергії.

17. *Теплопровідність* – це перенос теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої частини. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм переносу теплоти буде залежати від агрегатного стану речовини. Теплопровідність визначає здатність передати теплову енергію через матеріал. Ця важлива характеристика характеризується коефіцієнтом теплопровідності  $\lambda$ . Чисельно він дорівнює потоку теплоти, що проходить через грань куба одиничної площі у разі перепаду температури на його гранях  $1^\circ\text{C}$ . Найкраще передають тепло метали: для срібла  $\lambda = 420 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , для  $400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , для алюмінію  $200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , для сталі приблизно  $20 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

#### **Контрольні питання**

1. Тензор механічних напружень
2. Тензор механічних деформацій
3. Пружна жорсткість і пружна податливість
4. Об'ємні пружні хвилі у кристалах
5. Поверхневі хвилі у кристалах
6. Основні теплоенергетичні характеристики твердого тіла
7. Теплове розширення твердих тіл
8. Теплоємність кристалів
9. Моделі осциляторів і пружні хвилі
10. Теплоємність згідно теорій Ейнштейна і Дебая
11. Теплоємність електронного газу
12. Теплопровідність твердих тіл
13. Електронна теплопровідність



### 3. Квазічастинки у твердих тілах

#### *Зміст*

3.1. Особливості статистики квазічастинок

3.2. Фотони

3.3. Фонони

3.4. Магнони

3.5. Електрони в атомах

3.6. Електрони у кристалах

Тверде тіло характеризують пружність, міцність і твердість, що, здавалось би, виключає можливість внутрішнього руху. Тим не менш, у кристалах існують різні типи руху частинок.

По перше, у кристалах можливим є *рух дефектів* структури – атомів у міжвузлях, вакансій та дислокацій. У місцях дефектів енергія кристала підвищена, і тому дефекти можуть, хоч і дуже повільно, але рухатися, щоб створити більш енергетично вигідну конфігурацію.

По друге, ще одним з видів руху атомів або іонів у твердих тілах є *дифузія*. Механізм її полягає у тому, що в результаті термічних флуктуацій кінетична енергія деяких частинок може виявитися настільки великою, що перевищує потенціальний бар'єр, який відокремлює одну кристалічну позицію від іншої – і тоді частинка перескакує у сусіднє положення рівноваги. У більшості кристалів ймовірність такого процесу за температури 300 К мала, але дифузія значно зростає із наближенням до температури плавлення кристалу. Згідно з цими уявленнями дифузія може бути другим прикладом *класичного* руху атомів і іонів у твердих тілах.

По третє, у твердих тілах рухаються *електрони*, і саме їх рух, що існує завдяки різноманітним взаємодіям між частинками, визначає електричні і магнітні властивості речовини. Порівняно зі швидкістю електронів швидкість руху атомів або іонів у твердому тілі дуже мала, і тому під час розглядання руху електронів іони можна вважати нерухомими (*адіабатичне наближення*). Точність цього наближення визначається параметром  $(m/M)^{1/2}$  – відношенням маси електрона  $m$  до маси іона  $M$ .

На цьому можливості рухів у твердих тілах не обмежуються. Для пояснення особливостей твердих тіл необхідно уявити, що у них «сховані» інші стани, які нагадують за властивостями різні відомі агрегатні стани речовини, а саме: *газ* квазічастинок (коливання атомів – фонони), квантова

*рідина* (електрони у металі) і навіть електронно-діркова *плазма* (у напівпровідниках).

*Квазічастинки* – це колективні рухи багатьох частинок твердого тіла, наприклад, коливання довколишніх атомів кристалічної решітки. Хоча у кожному коливанні беруть участь багато атомів, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного такого коливання (фонона) приблизно дорівнює  $k_B T$ .

Інший приклад колективного руху – електронне збудження атома або молекули, наприклад, за рахунок поглинання кванту світла. Це збудження не локалізується у певній комірці кристала, але рухається з комірки в комірку у вигляді *екситону*. Середня енергія екситону того ж порядку, що й енергія збудженого стану окремого атома. Є явища, у яких беруть участь більш складні квазічастинки. За магнітний момент феромагнетиків відповідають *магнони* – кванти коливання атомних спінів, пов'язані із решіткою. Перенесення електричного заряду реалізується здебільшого електронами і йонами, а теплоту переносять і фонони, і електрони, і магнони. Крім електронів, магنونів і фононів у діелектриках можуть бути збуджені та поширюватись кванти електромагнітного поля – *фотони*.

Відповідно до класичних законів, середня енергія теплового руху частинки дорівнює  $k_B T$ , і тому внутрішня теплова енергія твердого тіла дорівнює  $E \sim N k_B T$ , де  $N$  – кількість частинок у тілі. Однак зі зниженням температури ця проста *лінійна* залежність енергії від температури  $E(T)$  порушується, оскільки внутрішня енергія твердого тіла наближається до нуля значно *швидше*, ніж за лінійним законом. Цей факт пояснюється дискретним (квантовим) характером енергетичного спектру твердих тіл.

Річ у тім, що зі зниженням температури окремі колективні рухи атомів або іонів (квазічастинки) «виморожуються». Для фононів це відбувається за температури Дебая (як правило, в інтервалі 100...300) К, але у деяких кристалах нелінійність у залежності  $E(T)$  може спостерігатися і за вищих температур. Чим більша різниця енергій між рівнями, тим за більш високої температури «вимерзає» відповідний рух. Через це квантові рухи у твердих тілах можуть спостерігатися за різних температур.

Квантова механіка описує мікроскопічні об'єкти тільки математично, і, звичайно ж, будь-яка класична модель квазічастинки не є адекватною. Однак, квантова механіка дозволяє зберегти уявлення про квазічастинки, як про деякі «ділянки-кластери» у кристалах; вони можуть бути описані загальною картиною хвиль, що виглядає як "згусток хвиль" або як "хвильовий пакет".

Підводячи попередній підсумок, слід зауважити:

- Будь-які речовини складаються з трьох видів елементарних частинок: електронів, протонів і нейтронів. Квазічастинки являють собою зручну модель, яка може пояснити більшість властивостей кристалів; при цьому квазічастинки можуть існувати тільки усередині твердого тіла.

- Рух частинок у твердому тілі може бути дуже складним; але більш простими є класичні уявлення про рух у твердих тілах: перенесення дефектів, дифузія атомів і рух електронів. Проте, тільки ці випадки недостатні для опису різноманітних електричних, магнітних, оптичних і теплових властивостей кристалів, і тому повинні бути розглянуті більш складні колективні рухи: це й є головна мотивація для концепції *квазічастинок і колективних збуджень*. Складний рух реальних частинок у твердому тілі (що сильно взаємодіють між собою) може бути описаний як більш простий рух *уявних* квазічастинок, які ведуть себе як такі частинки, що взаємодіють слабо.

- Строго кажучи, як фермі-частинка (ферміон), так і колективне збудження (бозон) слід було б називати *елементарними збудженнями*. Проте далі ці поняття об'єднані терміном «квазічастинка» (без будь-якої деталізації). Наприклад, вільний електрон у вакуумі є частинкою, але у кристалі він поводить себе так, як ніби він має іншу масу (ефективну), тому що його рух залежить від навколишнього середовища; але в обох випадках електрон залишається ферміоном.

- Квазічастинки можна вважати як модельний інструмент для спрощення опису деяких властивостей твердих тіл. Замість того, щоб провадити незбагненно важкі розрахунки про те, як «величезне число електронів і атомів рухається певним скоординованим чином», використовується спрощена концепція квазічастинок.

- Використання понять «квазічастинок/колективних збуджень» дає змогу замість того, щоб аналізувати взаємодію дуже великої кількості частинок (у твердих тілах їх  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ), мати справу тільки з кількома незалежними елементарними збудженнями. Таким чином, це наближення є дуже ефективним підходом для спрощення задачі багатьох тіл у квантовій механіці.

- У більшості твердих тіл елементарні збудження (квазічастинки) розглядаються як «вільні», але насправді вони розташовані дуже близько, щоб бути незалежними. Саме тому в багатьох випадках доводиться враховувати їх взаємодію, наприклад, для пояснення питомого електричного опору металів (як розсіювання електронів на фононах) або теплового опору діелектриків (розсіюванням фононів на фононах).

- **Електрон** у твердому тілі теж є квазічастинкою, так як він залежить від сил і взаємодій. Електрон-квазічастинка має той же заряд і той же спін, що і електрон-елементарна частинка, і обидва з них є ферміонами. Проте, у кристалі маса електрона-квазічастинки може істотно відрізнятись від маси електрона у вакуумі: він має ефективну масу, яка до того ж може бути анізотропною.

- **Дірка** є квазічастинкою, що визначає відсутність електрону на зв'язку атомів в осередку кристала; заряд дірки дорівнює зарядові електрона, але має протилежний знак, дірка має спін, підвищену ефективну масу і відноситься до ферміонів. Ця концепція зазвичай використовується у контексті порожніх станів у валентній зоні напівпровідника.

- **Ексітон** являє собою електрон і дірку, що пов'язані один з одним.

- **Полярон** є квазічастинка, яка виникає, коли електрон (або дірка) взаємодіє з оточуючими іонами через їх поляризацію; полярон має збільшену ефективну масу і належить ферміонів.

- **Фонон** являє собою колективне збудження, пов'язане із коливанням групи сусідніх атомів (або іонів) у пружній кристалічній структурі. Фонон може визначити як квант пружної хвилі, маса спокою фонона (як і фотона) дорівнює нулю, і він належить до бозонів.

- **Магنون** є колективним збудженням, пов'язаним з електронною спіновою структурою у кристалічній решітці. Це квант спінової хвилі, маса спокою магнона дорівнює нулю і він належить бозонів.

- **Фотон** усередині кристала є квазічастинкою, оскільки він залежить від взаємодії з речовиною. Зокрема, фотон-квазічастинка має певне співвідношення між енергією і імпульсом (дисперсію), що описується індексом заломлення матеріалу.

- **Поляритон** є особливою формою фотона у кристалі, що яскраво проявляється поблизу його резонансу з решітковою коливальною оптичною модою в кристалі. Поляритон може виникнути також як суперпозиція екситона і фотона.

- **Плазмон** є колективним збудженням, яке є квантом плазмових коливань (за яких електрони одночасно коливаються відносно іонної решітки).

### 3.1. Особливості статистики квазічастинок

Фундаментальним законом статистичної фізики є *розподіл Гіббса*, що визначає вірогідність даного мікроскопічного стану системи, яка складається з великої кількості частинок з певними значеннями координат і імпульсів. У разі великої кількості частинок, що не взаємодіють та рухаються за законами *класичної механіки*, статистичний метод опису фізичної системи – це статистика Максвелла – Больцмана.

У *квантових системах* розподіл виражається як функція енергії, кратності виродження і кількості частинок системи. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, окремий випадок статистики – це розподіл Бозе–Ейнштейна (відповідно, такі частинки називаються *бозонами*). Якщо частинки підлягають принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то справедливим є розподіл Фермі–Дірака, а частинки називаються *ферміонами*. Для макроскопічних систем, що за даної температури перебувають у термодинамічній рівновазі, вимірювані значення енергії та інших фізичних величин практично повністю збігаються з їх середніми статистичними, визначеними за допомогою відповідних статистик.

У квантовій статистиці розподіли для ферміонів і бозонів мають різний математичний опис і різні властивості. Проте за високої

температури, коли ймовірність знайти частинку у будь-якому стані набагато менша за одиницю, як розподіл Фермі–Дірака, так і розподіл Бозе–Ейнштейна переходять у класичний розподіл Больцмана.

**Розподіл Максвелла–Больцмана** визначає ймовірність  $n_k$  того, що частинка перебуває у стані з енергією  $E_k$  згідно з розподілом Больцмана, що визначається формулою:

$$n_k = e^{(\mu - E_k)/k_B T},$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал (що далі зветься *електрохімічним*, оскільки у книзі розглядаються в основному *електричні* властивості кристалів),  $T$  – температура,  $k_B$  – стала Больцмана, яка показує зв'язок температури з енергією і дорівнює відношенню універсальної газової сталої  $R$  до числа Авогадро  $N_A$ :  $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К. Електрохімічний потенціал – це енергія, яку потрібно надати частинці, щоб помістити її в термодинамічну систему таким чином, щоб вона перебувала у тепловій рівновазі з іншими частинками. Цей потенціал задається формулою  $\mu = (E - T \cdot S + P \cdot dV)/N$ , де  $E$  – повна енергія системи,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $S$  – ентропія,  $N$  – кількість частинок у системі.

Розподіл Больцмана справедливий тільки у тих випадках, коли  $n_k \ll 1$ . Ця умова реалізується за високих температур.

У класичній статистиці частинка ідеального газу має лише кінетичну енергію. Число частинок  $dn_p$  з імпульсами у проміжку  $(\mathbf{p}, \mathbf{p}+d\mathbf{p})$  визначається формулою:

$$dn_p = \frac{N}{V(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2m k_B T} dp_x dp_y dp_z, \quad (3.1)$$

де  $m$  – маса частинки,  $V$  – об'єм і  $N$  – кількість частинок у системі. У випадку, коли дана формула виражена через швидкості руху, а не через імпульси, вона носить назву розподілу Максвелла:

$$dn_v = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2m k_B T} dv_x dv_y dv_z. \quad (3.2)$$

На рис. 3.1, *a* показано розподіл частинок за швидкостями згідно статистиці Максвелла–Больцмана; пунктирна крива відповідає більш високій температурі.

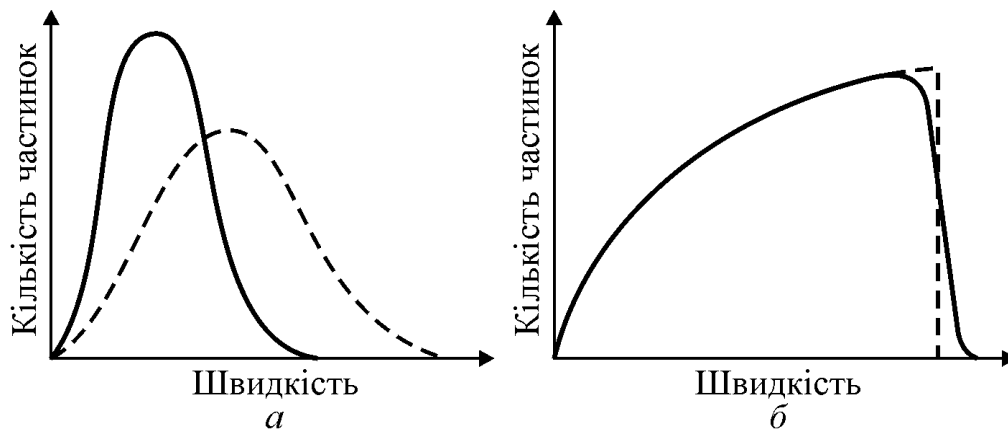


Рис. 3.1. Порівняння класичного (а) і квантового (б) розподілу частинок за швидкостями: а – розподіл молекул газу згідно зі статистикою Максвелла–Больцмана; б – квантовий розподіл Фермі–Дірака для електронного газу в металі

У випадку, коли частинки ідеального газу перебувають у зовнішньому полі з потенціалом  $U(\mathbf{r})$ , їх енергія це збільшується. У такому разі розподіл Больцмана визначає залежну від координати  $\mathbf{r}$  густину частинок:

$$n(r) = n_0 e^{-U(r)/k_B T}. \quad (3.3)$$

Аналогічні формули справедливі для розподілу густини носіїв заряду (електронів чи дірок) у електричному полі у напівпровідниках.

**Квантова статистика** досліджує системи, що складаються з великої кількості частинок, які підпорядковуються законам квантової механіки. Основна задача квантової статистики полягає у знаходженні функції розподілу частинок системи за тими чи іншими параметрами – координатами, імпульсами, енергіями і т. д., а також у розрахунку середніх значень цих параметрів, що характеризують макроскопічний стан всієї системи частинок. Ця система називається *виродженою*, якщо її властивості істотно відрізняються класичних систем. Поведінка як бозе-газу квазічастинок, так і фермі-газу квазічастинок відрізняється від поведінки класичного газу, вони є виродженими газами.

Виродження газу квазічастинок стає істотним як у разі досить *низьких температур* (фонони), так за *великої густини* (електрони у металах). Температурою виродження  $T_v$  називається температура, нижче якої проявляються квантові властивості. Якщо  $T \gg T_v$ , то поведінка системи частинок описується класичною статистикою.

В основу квантової статистики покладено *принцип тотожності*, або принцип нерозрізненості мікрочастинок: всі однакові частинки (наприклад,

всі електрони в металі) принципово не відрізняються одна від одної. Для ферміонів справедливий також *принцип Паулі*: у кожному квантовому стані може перебувати тільки одна частинка.

Уводиться повна статистична функцію розподілу  $N(E)dE$ , що відображає кількість частинок з енергією від  $E$  до  $E + dE$  в системі. Ця функція подається у вигляді добутку кількості станів  $g(E)dE$ , що припадають на інтервал енергії  $dE$ , на функцію розподілу  $f(E)$ :

$$N(E)dE = f(E)g(E)dE. \quad (3.4)$$

Функція розподілу  $f(E)$  визначає ймовірність заповнення частинками станів, що припадають на інтервал енергії  $dE$ , тобто середнє число частинок, що знаходяться в даному стані:

$$f(E) = \langle N(E) \rangle.$$

Щоб знайти *повну* функцію розподілу, необхідно розрахувати функції  $g(E)dE$  і  $f(E)$ . Залежно від симетрії хвильової функції всі елементарні частинки діляться на два класи:

- частинки з напівцілим спіном – ферміони;
- частинки з цілим спіном – бозони.

Ферміони і бозони відрізняються між собою поведінкою стосовно мікростанів: у кожній комірці (в кожному квантовому стані) не може бути більше одного ферміону з даним набором квантових чисел або двох частинок з антипаралельними спінами, у той час як кількість бозонів у комірці може бути довільною.

**Статистика Фермі – Дірака** для ідеального газу ферміонів (фермі-газу) за станами з різною енергією описується функцією розподілу:

$$f(E) = \{ \exp [(E - \mu)/k_B T] + 1 \}^{-1}. \quad (3.5)$$

Цей вираз називається функцією розподілу Фермі–Дірака. Електрохімічний потенціал  $\mu$  визначає зміну внутрішньої енергії системи у разі додавання до неї однієї частинки за умови, що всі інші величини, від яких залежить внутрішня енергія, фіксовані. Величина  $f(E)$  дорівнює середньому числу  $\langle N(E) \rangle$  ферміонів, що знаходяться у стані з енергією  $E_i$ . Тому  $\langle N(E) \rangle = \{ \exp [(E - \mu)/k_B T] + 1 \}^{-1}$ . Оскільки ймовірність повинна бути позитивним числом, значення хімічного потенціалу завжди менше за енергію основного стану квазічастинок.



В основному стані ферміони займають якомога нижчі енергетичні рівні. Накладення принципу Паулі призводить до того, що за нульової температури, коли реалізується основний стан, усі найнижчі одноферміонні рівні зайняті. Найвищий зайнятий у такому стані рівень називається *рівнем Фермі*, а функція розподілу має вигляд «сходинки», рис. 3.1, б. У разі збільшення температури існує певна ймовірність того, що ферміони системи матимуть енергію, вищу за енергію рівня Фермі. Завдяки цьому існує відмінна від нуля ймовірність того, що рівень із енергією, нижчою за енергію рівня Фермі, стане вільним і «сходинка» стає трохи пологою. За дуже високих температур розподіл Фермі–Дірака переходить у класичний розподіл Максвелла–Больцмана.

**Статистика Бозе – Ейнштейна** описує ідеальний газ із бозонів (бозе-газ квазічастинок). Квантові частинки бозони відрізняються від частинок класичної фізики тим, що їх принципово неможливо розрізнити (принцип непомітності частинок). Крім того, хвильова функція бозонів завжди симетрична відносно перестановок частинок. Розподіл бозонів за енергіями впливає із канонічного розподілу Гіббса (із змінною кількістю частинок) за умови, що кількість тотожних бозонів у даному квантовому стані може бути довільною:

$$\langle N(E) \rangle = f(E) = \{ \exp [(E - \mu)/k_B T] - 1 \}^{-1}. \quad (3.6)$$

Цей розподіл Бозе–Ейнштейна визначає ймовірність того, що у квантово-механічній багаточастинковій системі існує бозон у одночастинковому квантовому стані.

Застосування статистики Бозе–Ейнштейна дозволяє пояснити температурну залежність теплоємності твердого тіла за низьких температур (див. розділ 2.7, температура Дебая). Також одним із наслідків квантової статистики Бозе–Ейнштейна є можливість існування у тривимірних системах в умовах низьких температур особливої фази речовини, що складається з бозонів – *Бозе-конденсату*.

Значення електрохімічного потенціалу  $\mu$  знаходиться з умови, що сума всіх станів дорівнює повному числу  $N$  частинок у системі:

$$\sum \langle N(E) \rangle = N.$$

Якщо  $\exp [(E - \mu)/k_B T] \gg 1$ , то як розподіл Бозе–Ейнштейна, так і розподіл Фермі–Дірака переходять у класичний розподіл Максвелла–Больцмана:

$$\langle N(E) \rangle = A \exp (-E/k_B T),$$

де  $A = \exp(\mu/k_B T)$

Таким чином, за великих температур обидва «квантові» гази квазічастинок поведуть себе так, як класичний ідеальний газ.

Із статистики бозонів випливає, що бозони схильні до колективізації – тобто збиратися (конденсуватися) в одному стані. Саме ця властивість бозонів є основою дії квантових генераторів світла (лазерів), а також причиною таких явищ, як надтекучість і надпровідність. Статистиці Бозе-Ейнштейна підкоряється і електромагнітне випромінювання, що перебуває в тепловій рівновазі з тілом. Тому застосування цієї статистики пояснює спектр випромінювання абсолютно чорного тіла. Кванти світла – фотони – один з прикладів бозе-частинок.

### 3.2. Фотони

Створюючи теорію зовнішнього фотоефекта, Ейнштейн показав, що світло не тільки випромінюється і поглинається квантами, але й поширюється як потік особливих частинок (фотонів), що несуть у собі *дискретну* порцію енергії, яка дорівнює  $h\nu$ , де  $\nu$  – частота світла. На основі квантових уявлень про світло Ейнштейн пояснив не тільки фотоефект, але й інші фізичні явища, що не піддавалися вивченню з погляду хвильової (електромагнітної) теорії світла.

Подвійність природи світла було доведено значно раніше, ніж відкрито хвильові властивості електрона. Перші припущення про дискретну структуру світла були сформульовані не тільки тому, що це відповідало експериментальним фактам, але й тому, що протягом декількох століть серед фізиків точилася дискусія між прихильниками корпускулярної теорії світла і прихильниками хвильової теорії світла. Зрештою, за допомогою хвильової теорії вдалося пояснити як прямолінійне поширення світла, так і закони його переломлення і відбиття. На користь хвильової теорії свідчили також експерименти з інтерференції і дифракції. Після створення теорії електромагнетизму будь-які сумніви про хвильову природу світла відпали.

Однак єдиним можливим поясненням як законів *випромінювання* абсолютно чорного тіла, так і фотоефекту було визнання саме *корпускулярних* (дискретних) властивостей світлових хвиль – фотонів, незвичайних частинок, що не мають маси спокою. Можна показати, що й закон Кулона – порівняно *повільне зниження* електричної взаємодії з відстанню – завдячує саме нульовій масі спокою фотона. Відомо, що

електростатична (кулонівська) взаємодія заряджених частинок спричиняє досить великі сили (порівняно з гравітаційною взаємодією).

Розглянемо взаємодію між двома зарядженими частинками  $q_1$  і  $q_2$ . Якщо другу частинку вилучити «на нескінченність», то перша частинка створює навколо себе електричне поле, потенціал якого  $\phi$  пропорційний  $q_1/r$ . Якщо ж наблизити вилучену частинку із зарядом  $q_2$  до відстані  $r$ , то на неї буде діяти сила, пропорційна  $q_1q_2/r^2$  і напрямлена від  $q_1$  – якщо електричні заряди одного знака, або до  $q_1$  – якщо заряди різних знаків.

У теорію електрики вводиться поняття «потенціал». На існування електричного поля (градієнту потенціалу) вказує той факт, що точка, у якій міститься електричний заряд, має якусь особливість. Для фундаментального пояснення взаємодій електричних зарядів можна покласти, що поняття «поле» введено для того, щоб уникнути уявлення про «далеку дію» (тобто миттєву дію на сил відстані), що не відповідає дійсності, тому що суперечить теорії відносності.

Формула для сили Кулона  $F = q_1q_2/(4\pi\epsilon_0r^2)$ , де  $4\pi\epsilon_0$  – коефіцієнт, що узгоджує розмірності величин у системі СІ, відповідає саме тому факту, що швидкість світла  $c$  – це максимальна швидкість, з якою може бути переданий будь-який сигнал. Якби сила залежала просто від відстані між зарядженими частинками, то зсув однієї з частинок (у цьому випадку заряду  $q_2$ ) мав був би «миттєво» вплинути на стан іншої частинки ( $q_1$ ). Однак це суперечить фундаментальному принципу теорії відносності – кінцевій швидкості поширення сигналу.

Таким чином, можна стверджувати, що поняття «електромагнітне поле» необхідне, зокрема, для і того, щоб не вступити у суперечність з теорією відносності. Відповідно уявлення про поле як про силу, що діє на заряджену частинку, що перебуває у певній точці простору, відповідає напруженості електричного поля в цій точці. Якщо один із зарядів, що створюють поле, переміститься, то й поле поблизу нього зміниться, і від нього побіжить хвиля збурення, яка тільки через час  $r/c$  досягне другого заряду. Таким чином, електромагнітне поле й забезпечує *близькодію*, яка спостерігається в природі.

У класичній фізиці заряджені частинки взаємодіють за схемою:

*частинка → електромагнітне поле → частинка.*

Відповідна квантова схема така:

*частинка → фотон → частинка.*

Тобто заряджена частинка під час свого переміщення народжує фотон, який поглинається іншою частинкою, що й обумовлює силу взаємодії частинок.

Цікаво також відзначити, що закон Кулона (який стверджує, що сила взаємодії зарядів обернено пропорційна квадрату відстані між зарядженими частинками) є наслідком того факту, що маса фотона дорівнює нулю. І саме тому, що маса спокою фотона нульова ( $m_\gamma = 0$ ), його швидкість дорівнює швидкості світла.

Фотон – електромагнітна хвиля – демонструє дуалізм, так само, як і електрон демонструє дуалізм, виявляючи деколи властивості частинки. Характеристикою корпускулярних властивостей об'єкта є *імпульс*, а хвильових властивостей – *хвильовий вектор*. Вони пов'язані співвідношенням де Бройля:

$$p = \hbar k,$$

причому це співвідношення можна читати й праворуч:

$$\hbar k = p.$$

Корпускулярні властивості електромагнітної хвилі виявляються, наприклад, у тому, що хвиля з частотою  $\omega$  не може мати енергію, меншу ніж  $\hbar\omega$  (навпаки, згідно з класичним уявленням енергія хвилі пропорційна квадрату її амплітуди і може бути як завгодно мала).

Спін фотона – *цілий*, він дорівнює одиниці, тому фотон (на відміну від електрона) належить до бозе-частинок (бозонів). Треба зазначити, що фотон може перебувати тільки у двох спінових станах:  $+1$  та  $-1$ . Два спінові стани фотона означають відповідно *праву і ліву колові поляризації хвилі*; цей факт є важливим для розуміння електрооптичних та магнітооптичних ефектів.

Особливість фотона полягає в тому, що його маса дорівнює нулю, а його швидкість дорівнює  $c$  – швидкості світла у вакуумі. Енергія ж фотона тим більша, чим більший його імпульс  $p$ , тобто чим менша довжина електромагнітної хвилі  $\lambda$ , оскільки імпульс  $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$ .

Закон дисперсії для фотона, тобто зв'язок між його енергією й імпульсом, виражається простою формулою

$$E = cp.$$

У розділі 2 на рис. 2.13, *а* цей закон дисперсії було подано в іншому вигляді – як лінійну залежність колової частоти  $\omega = E/\hbar$  від хвильового

числа:  $k = p/\hbar$ . Саме *лінійна* залежність  $E(p)$  із погляду класичної фізики фундаментально відрізняє фотон від частинки із масою спокою  $m$  (для якої закон дисперсії, зазвичай, квадратичний  $E = p^2/2m$ ).

Однак із релятивістської формули для енергії  $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$  випливає, що у разі *великих імпульсів* (тобто, коли  $p \gg mc$ ) для будь-якої квазічастинки енергія  $E \approx cp$ . Тому й фотон є схожим на частинку, але тільки не на звичайну «повільну» частинку, а на релятивістську. Варто зазначити, що в деяких застосовуваних у техніці надвисоких частот використовують електромагнітні системи, які *сповільнюють хвилю*, наприклад, хвилеводи. Для них *мікрохвильовий* фотон дійсно підкоряється загальному закону дисперсії:  $\hbar^2 \omega^2 = E + c^2 p^2$ , де  $E$  – енергія спокою фотона – обернено пропорційна квадрату радіуса хвилеводу  $R$  (якщо хвилевід коловий). Це дозволяє ввести поняття «важкої маси фотона»  $m^* = \beta \hbar^2 / R^2 c^2$ , що є додатковим свідченням корпускулярних властивостей фотона.

Коли фотони проникають у прозорий кристал (діелектрик), їх швидкість скорочується пропорційно коефіцієнту заломлення  $n$  діелектрика:  $v = c/n$  (це еквівалентно відповідному скороченню довжини світлової хвилі у кристалі). На оптичних частотах (близько  $10^{15}$  Гц) фотони, під час поширення у діелектрику, збуджують його валентні електрони. На частотах, що нижчі за оптичні частоти ( $\nu < 10^{14}$  Гц) фотони збуджують інфрачервоні *фонони* і можуть переходити у змішані фотон-фононні стани (поляритони).

### 3.3. Фонони

Коливання кристалічної решітки – *фонони* – були названі так по аналогії з фотонами. На відміну від електронів і ядер атомів фонони не є реальними частинками, а лише *квазічастинками* («як би частинками») – зручними об'єктами, застосованими для опису багатьох електричних, магнітних, теплових, оптичних і механічних властивостей кристала. Сам кристал у цьому випадку може розглядатися як середовище для поширення, взаємодії і перетворення «газу квазічастинок» і частинок.

Далі розглядаються елементи *динамічної теорії Борна*, що й до теперішнього часу є основою фізики кристалічного стану. Теорія Борна, як і викладені у розділі 2.7 теорії Ейнштейна і Дебая, також описує температурну залежність теплоємності за низьких температур як кубічний закон ( $C \sim T^3$ ). Але, крім того, саме ця теорія дає можливість зв'язати

теплові коливання решітки (фонони) не тільки з тепловими властивостями кристалів, але й з важливими для електроніки *електричними властивостями* кристалів (електропровідністю, електричною поляризацією, втратами енергії і електричним пробоем), *магнітними властивостями* феромагнітних кристалів, а також теорія Борна спроможна пояснити *фазові переходи* у кристалах, тощо. Тому різні аспекти динамічної теорії Борна обговорюються у багатьох розділах цього підручника.

Далі у гранично спрощеному вигляді подаються лише основні ідеї теорії Борна, що описує коливання кристалічної решітки (фонони).

На рис. 3.2 розглядається вже не одиночний осцилятор, як то було у розділі 2 (рис. 2.16), але модель «одновимірного» одноатомного кристала – у вигляді лінійного ланцюжка зв'язаних атомів, що знаходяться у рівновазі під дією сил притягання і відштовхування. Вважається, що потенціальний рельєф для положення кожного з атомів описується параболічною потенціальною ямою, а коливання атомів – моделлю гармонійного осцилятора (розділ 2.4).

Припустимо спочатку, що маси атомів або молекул в одновимірному ланцюжку на рис. 3.2, *а* однакові і частинки не заряджені (це гомеополарний або молекулярний кристал). Вважаємо для простоти, що пружні зсуви атомів можливі тільки *уздовж* ланцюжка і враховуємо взаємодії тільки між *найближчими сусідніми атомами*.

На відміну від раніше розглянутого у розділі 2 (рис. 2.15) осцилятора із «нерухомою опорою», у даній моделі (рис. 3.2, *а*) зсув  $x$  кожного з атомів викликає зсув найближчих сусідніх атомів, так що по всьому одновимірному ланцюжку буде поширюватися *хвиля пружних зсувів* (рис. 3.2, *б*). Цей просторово-періодичний процес можна описати вираженням:

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)],$$

де  $\omega = 2\pi/T$  – кругова частота коливань з періодом  $T$  і  $k = 2\pi/\lambda$  – модуль хвильового вектора (див. розділ 2, рис. 2.13, ліворуч).

*Фазова швидкість* цього хвильового процесу  $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$  визначається співвідношенням:

$$v_{\text{ф}} = \lambda/T = \omega/k,$$

а *групова швидкість*, що характеризує просторове поширення *енергії* хвилі:

$$v_{\text{гр}} = d\omega/dk.$$

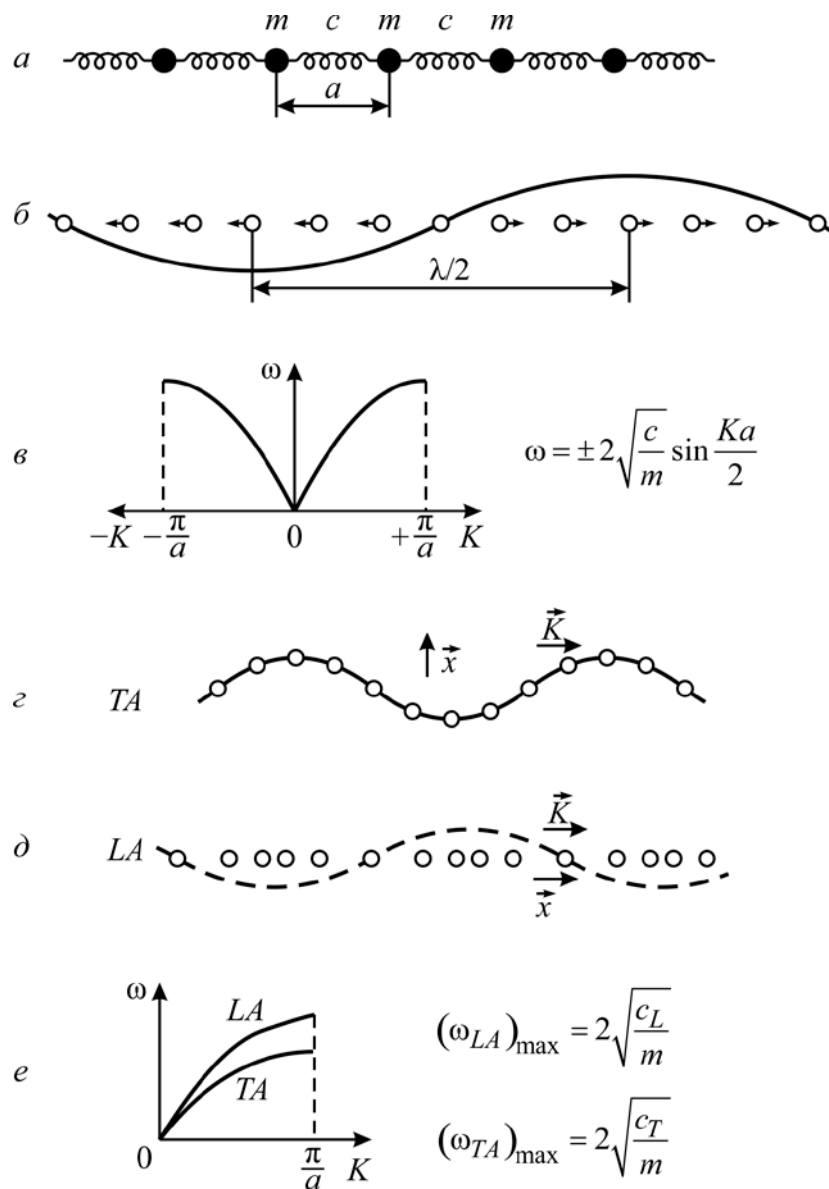


Рис. 3.2. Акустичні хвилі в одновимірному атомному кристалі: *a* – ланцюжок пружно зв'язаних атомів; *б* – поздовжня хвиля в ланцюжку атомів; *в* – закон дисперсії хвилі у першій зоні Бріллюена; *г* – поперечна акустична хвиля *TA* в одновимірній моделі; *д* – поздовжня акустична хвиля *LA* в одновимірній моделі; *е* – закон дисперсії акустичних фононів у першій зоні Бріллюена у разі позитивних значень *k*

Відмінною рисою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно пов'язаних атомів є те, що  $x = Na$ , де  $N$  – номер атома в ланцюжку й  $a$  – параметр кристалічної решітки. Отже, у розглянутому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі з довжиною, меншою ніж  $2a$ . Для розглянутої моделі *дисперсійне співвідношення*, що описує зв'язок частоти  $\omega$  і хвильового числа  $k$  (інакше – зв'язок енергії пружних коливань  $\hbar\omega$  із квазіімпульсом  $\hbar k$ ), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}.$$

Залежність  $\omega(k)$  в інтервалі хвильових чисел  $\pi/a \leq k \leq +\pi/a$  показана на рис. 3.2, в. Позитивному значенню  $k$  відповідають хвилі, що поширюються у позитивному напрямку осі  $x$  (рис. 3.2, б), а негативному  $k$  – у негативному напрямку цієї осі. Обмеження у просторі хвильового вектора інтервалом  $(-\pi/a \dots +\pi/a)$  обумовлено *дискретністю* системи (в ній не може бути хвиль з довжиною  $\lambda < 2a$ ). Цей інтервал значень хвильового вектора відповідає *першій зоні Бріллюена* оберненої решітки кристалу.

Якщо зсуви перпендикулярні до напрямку поширення хвилі, тобто  $x \perp k$  (рис. 3.2, г), то й хвилі називаються *поперечними*. Поперечні хвилі характеризуються таким же законом дисперсії, як і поздовжні, але їх частота нижча, тому що у разі вигину кристалу його жорсткість менше у порівнянні з його розтяганням.

Максимальні частоти подовжньої і поперечної хвиль знаходяться на границі зони Бріллюена:  $\omega_L = (c_{\parallel}/m)^{1/2}$  і  $\omega_T = (c_{\perp}/m)^{1/2}$ , де  $c_{\parallel}$  і  $c_{\perp}$  – пружності стосовно розтягання і вигину, відповідно. Ці частоти для більшості кристалів близькі до значення  $10^{13} \dots 10^{14}$  Гц, тобто знаходяться у діапазоні інфрачервоних хвиль електромагнітного спектру. Гранична частота пружних коливань атомів у кристалі називається *дебаєвською частотою*.

У разі малих хвильових чисел, коли  $k \rightarrow 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ , тобто у наближенні *довгих хвиль*), поблизу центра зони Бріллюена значення  $\sin(ka/2) \rightarrow ka/2$ , і фазова швидкість хвилі практично дорівнює її груповій швидкості, тобто дисперсії немає:

$$v_{\text{ф}} = \omega/k = a\sqrt{c/m} = d\omega/dk = v_{\text{гр}}.$$

У разі великих хвильових чисел  $k$  (у наближенні *коротких хвиль*, тобто поблизу границі зони Бріллюена) ці швидкості істотно розрізняються – відбувається *дисперсія*, за якої групова швидкість на границі зони Бріллюена значно знижується:  $v_{\text{гр}} \rightarrow 0$ .

Пружні зсуви атомів визначають особливості поширення в кристалах *звукових хвиль* (звукових фононів): їх групова швидкість  $v_{\text{гр}}$  дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку). Тому такі коливальні *моди* (тобто, *типи* коливань) називаються *акустичними фононами*. На рис. 3.2, г і е вони позначені у такий спосіб: *LA* – поздовжня акустична хвиля, *TA* – поперечна акустична хвиля.

У твердому тілі можуть поширюватися лише *три звукові хвилі*: одна поздовжня і дві поперечні. Для поздовжніх хвиль  $\omega = v_L(k)$ , а для поперечних  $\omega = v_T(k)$ , причому швидкість  $v_L$  поздовжніх звукових хвиль



завжди більше швидкості  $v_T$  поперечних хвиль. Як приклад, на рис. 3.3 подані експериментальні дані про дисперсію акустичних фононів у простих (одноатомних) кристалічних решітках металів – свинцю та міді. Ці дані отримані за допомогою метода не-пружного розсіювання пучка нейтронів.

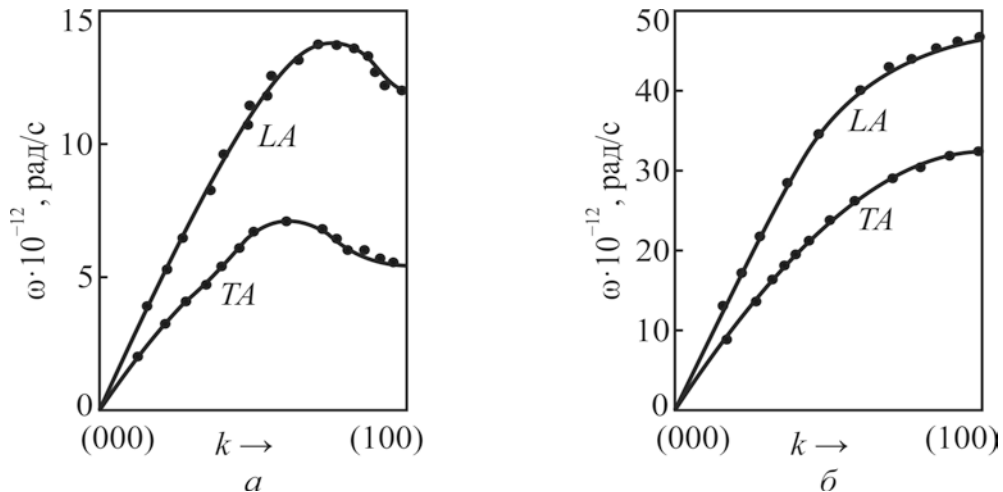


Рис. 3.3. Дисперсійні криві фононів для свинцю (а) і міді (б), що кристалізуються у ГКЦ структурі. Кутова частота  $\omega$  наведена як функція безрозмірного вектора  $q = ka/\pi$ , вимірюваного від центру зони Бріллюена в кристалографічному напрямку [100]

Порівняльна простота закону дисперсії звукових хвиль і всієї картини поширення ультразвуку в кристалах обумовлена тим, що у моделі Дебая не враховується дискретна структура кристала – він вважається *суцільним середовищем*. Це наближення (тверде тіло в дійсності складається з атомів і молекул) справедливо лише тоді, коли довжини хвиль коливань  $\lambda$  великі у порівнянні з міжатомними відстанями  $a$  ( $\lambda \gg a$ ), тобто можна не враховувати дискретність атомної структури. Оскільки  $\lambda = 2\pi/k$ , то умова застосовності наближеного (макроскопічного) підходу виглядає як:  $ak \ll 1$ . Висновки макроскопічного розгляду повинні впливати з більш точного мікроскопічного розгляду. В акустичній частині спектру коливання атомів за умови  $ak \ll 1$  переходять у звичайні звукові хвилі.

*Квантування* пружних хвиль відповідає уявленням про ці квазічастинки – подовжні і поперечні зміщення атомів решітки. Фононами називають «хвильові пакети» коливань кристалічних решіток. Криві на рис. 3.2, *е* та на рис. 3.3, *а*, *б* характеризують фононні моди LA і TA на ділянці *першої зони Бріллюена* і показують, у якому співвідношенні

знаходяться частота  $\omega$  і довжина хвилі  $\lambda = 2\pi/k$  для пружних хвиль у кристалах.

На границі зони Бріллюена максимальна частота фононів  $\omega_B$  згідно моделі Борна декілька нижча, ніж  $\omega_D$  – максимальна частота у моделі Дебая, рис. 3.4, *а*. Крім того, у моделі Борна як фазова, так і групова швидкості демонструють дисперсію, рис. 3.4, *б*. На границі зони Бріллюена групова швидкість стає нульовою (стоячі хвилі), а фазова швидкість мінімальна.

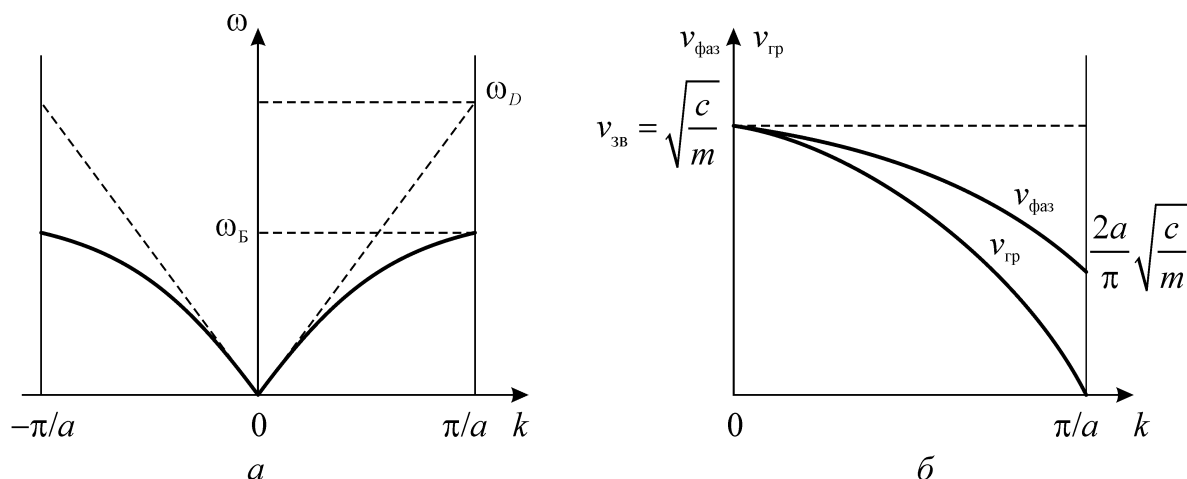


Рис. 3.4. Характеристики акустичних фононів для одновимірного ланцюжка атомів у моделі Борна: *а* – гілки залежностей  $\omega(k)$  для хвиль, що поширюються в позитивному ( $k > 0$ ) і негативному ( $k < 0$ ) напрямках; для порівняння пунктиром показана характеристика  $\omega(k)$  для моделі Дебая – неперервного середовища; *б* – залежність фазової та групової швидкості від хвильового числа.

Акустичні коливання решіток кристалів «електрично-неактивні», тому що у цьому випадку пружно зміщується *електрично-нейтральний* (незаряджений) *центр мас* елементарної комірки кристала. Відповідно, під час акустичних коливань не виникає і електрична поляризація (якщо кристал не є полярним). Зазвичай у кристалах існують *хаотичні* акустичні хвилі (із широким розподілом по частотах і хвильових векторах), що являють собою *теплові коливання* кристалічних решіток. Теплові фонони не впорядковані, але за допомогою п'єзоелектричних вібраторів у кристалах можуть бути збуджені й *монохроматичні* акустичні хвилі.

Електрично-активними є не акустичні, а **оптичні фонони**. У простому кристалі (розглянутому в зв'язку з рис. 3.2, 3.3 та 3.4) із елементарним осередком, що складається усього з одного атома, оптичні фонони відсутні – у ньому присутні тільки акустичні (поздовжні і поперечні) фонони. Однак у кристалах із більш складною елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) уже з'являється можливість

пружних зсувів часток *всередині самої елементарної комірки*. Внаслідок дуже великих пружних сил частота таких «зустрічних» зсувів знаходиться у оптичному діапазоні (точніше – в інфрачервоній частині оптичного діапазону). Погоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання й являють собою оптичні фонони.

На рис. 3.5, *а* показана одновимірна модель **іонного кристала** – ланцюжок катіонів і аніонів, що чергуються, причому виділено елементарна комірка з параметром ґратки  $a$ . У даній моделі, як і в моделі, розглянутої раніше (див. рис. 3.2), реалізуються акустичні коливання *LA* і *TA*. У них елементарна комірка «катіон-аніон» бере участь як ціле, тобто зсув сусідніх катіона й аніона відбувається майже "у фазі" – узгоджено, і це не призводить до зміни електричних полів.

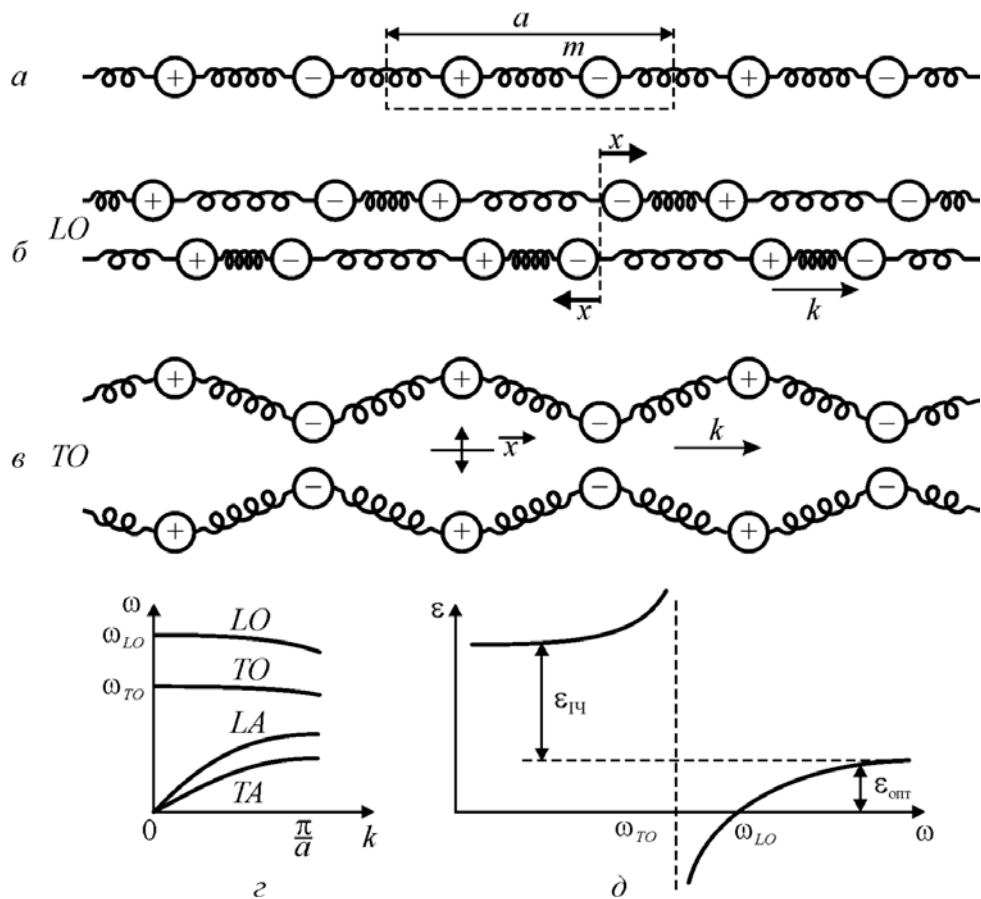


Рис. 3.5. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі: *а* – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *б* – зображення поздовжньої оптичної хвилі у ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі у ланцюжку; *г* – закон дисперсії оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності

Слід зазначити, що закон дисперсії акустичних фононів в *іонному* кристалі подібний закономірності дисперсії *LA* і *TA* мод коливань в *атомному* кристалі, показаному раніше на рис. 3.2, *е*. Як показано на рис. 3.5, крім

акустичних фононів, у кристалі з двома (і більшою кількістю) атомів в елементарній комірці є й такі коливання, під час яких *фаза зсуву сусідніх іонів* розрізняється майже на  $\pi/2$ , тобто вони зміщаються *назустріч* друг до друга (рис. 3.5, б і в). Взаємні зсуви катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. Для таких пружних коливань, називаних *оптичними*, пружна сила визначається зсувом найближчих сусідніх іонів і слабо залежить від довжини хвилі. Тому частота іонних коливань за всіляких довжинах хвиль лежить у оптичному (точніше – в інфрачервоному) діапазоні.

Відповідні гілки оптичних фононних мод *LO* і *TO* показані на рис. 3.5, з у першій зоні Бріллюена оберненої решітки іонного кристалу. Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, чим у випадку акустичних фононів. У разі малих значень хвильових векторів, коли  $k \rightarrow 0$  (тобто довжина хвилі  $\lambda \rightarrow \infty$ ), частоти *LO*- і *TO*-коливань не знижуються до нуля, як то було у випадку акустичних фононів, але навпаки – прагнуть до максимальних значень:  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$ . Як впливає із залежностей  $\varepsilon(\omega)$ , наведених на рис. 3.5, д, діелектрична проникність в області інфрачервоної дисперсії спочатку зростає, а потім різко падає до негативних значень, відповідно до моделі осцилятора.

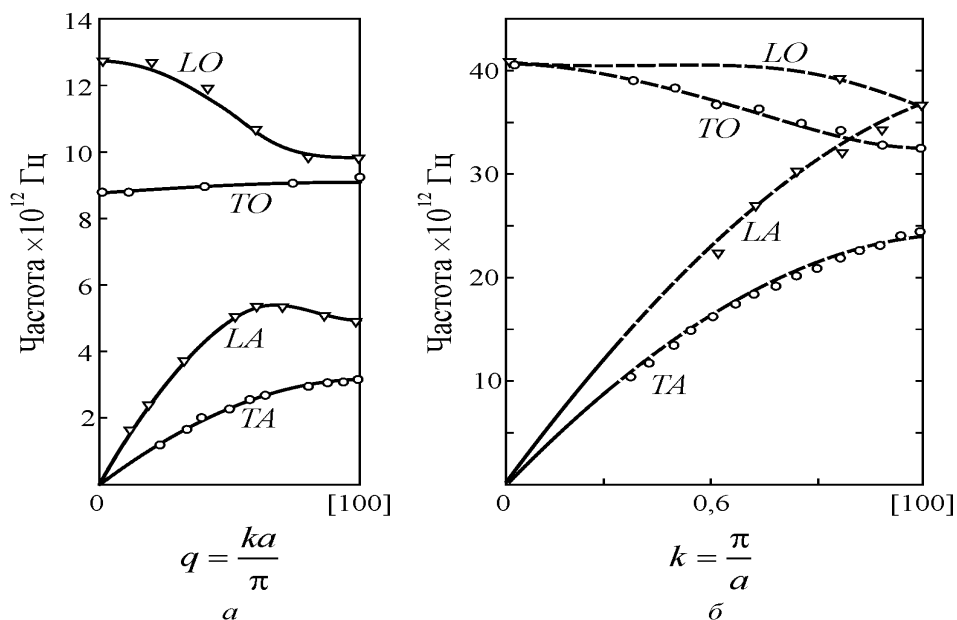


Рис. 3.6. Дисперсійні залежності частоти  $\nu$  від хвильового вектора  $k$  для двох-іонного кристалу NaI (а) і двохатомного кристалу алмазу (б) кристалів у напрямку [100];  $q = ka/\pi$  – нормований хвильовий вектор,  $k$  хвильовий вектор поданий в одиницях  $\pi/a$

Як приклад, на рис. 3.6, а подано експериментальні дані про дисперсію фононів у простому двох-іонному кристалі NaI. Вони

порівнюються з дисперсією *двохатомного* кристалу алмазу, рис. 3.6, б. Примітно, що в іонному кристалі йодистого натрію у центрі зони Бріллюена ( $q = 0$ ) частоти поздовжніх і поперечних оптичних мод значно відрізняються:  $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ , тоді як у разі *двохатомного* кристалу алмазу вони однакові:  $\omega_{LO} = \omega_{TO}$ .

Порівняння теорій теплоємності Ейнштейна і Дебая показує, що наближення Дебая краще описує температурну залежність теплоємності  $C_{\text{тв.т.}}(T)$ , особливо за низьких температурах (див. розділ 2.7). Це можна пояснити, беручи до уваги, що спектр коливань атомів у кристалах складається з оптичних та акустичних гілок. Очевидно, що теорія Ейнштейна характеризує саме *оптичні гілки* коливань, для яких залежність частоти від температури спостерігається у вузькому інтервалі хвильових векторів, ніж для акустичних коливань. Крім того, у разі низьких температур збуджуються, головним чином, акустичні фонони, спектр яких задовільно описується теорією Дебая.

Слід зазначити, що навіть за низьких температур фононів у кристалах досить багато: наприклад, за температури, близької до однієї десятої температури Дебая (в околі 20...50 К), на один кубічний сантиметр твердого тіла приходить приблизно  $10^{20}$  фононів (нагадаємо, що  $1 \text{ см}^3$  вміщає приблизно  $10^{23}$  атомів). З підвищенням температури концентрація фононів зростає у багато разів, причому зростає й їх середня енергія.

Пружні хвилі у кристалах більш різноманітні і складні у порівнянні з іншими середовищами. У газі (у повітрі, наприклад) або в рідині можуть бути тільки *коливання густини* або *тиску* – це *поздовжні звукові хвилі*. Але у твердих тілах, крім коливань густини, можуть ще поширюватися і *зсувні коливання*. У хвилях густини атоми коливаються уздовж хвильового вектора  $k$  (поздовжні хвилі), а в хвилях зсуву – у площині, перпендикулярній хвильовому векторові  $k$  (поперечні хвилі). Зазначимо, що поперечних хвиль кожного типу у кристалах може бути дві.

Взагалі у кристалі можуть поширюватися  $3\xi$  типів (мод) коливань, де  $\xi$  – число атомів (або іонів) в елементарній комірці кристала. Наприклад, у кристалі NaCl в елементарній комірці присутні два іони ( $\xi = 2$ ), так що можуть поширюватися  $3 \times 2$  – шість типів (мод) пружних хвиль, а в металевому натрії, де в елементарній комірці утримується лише один атом Na ( $\xi = 1$ ), існують тільки три моди коливань.

Із  $3\xi$  типів хвиль *три типи хвиль* називаються *акустичними*. Вони відрізняються тим, що у разі малих хвильових векторів (тобто за великих

довжин хвиль) їх частоти малі; а за дуже малого значення хвильового вектора  $k$  (коли він прагне до нуля) частота акустичних коливань також звертається у нуль.

Інші типи хвиль (їх число дорівнює  $3\xi - 3$ ) називають *оптичними*, тому що вперше ці хвилі були виявлені саме оптичними методами. Як уже відзначалось, для оптичних хвиль, коли хвильовий вектор  $k$  прагне до нуля, частоти  $\omega_{LO}$  і  $\omega_{TO}$  набувають максимальних значень.

Кожна з  $3\xi$  функцій  $\omega_j(k)$  (індекс  $j$  нумерує тип хвилі:  $j = 1, 2, \dots, 3\xi$ ) є періодичною функцією свого аргументу. Періодичність частот коливань є проявом загальної властивості кристалів: періодичність у розташуванні атомів у реальному просторі призводить до періодичного розташування комірок у «оберненому»  $k$ -просторі (розмірність  $k = [\text{м}^{-1}]$ ). У підсумку весь розгляд коливань у кристалі можна обмежити однією елементарною коміркою у першій зоні Бріллюена.

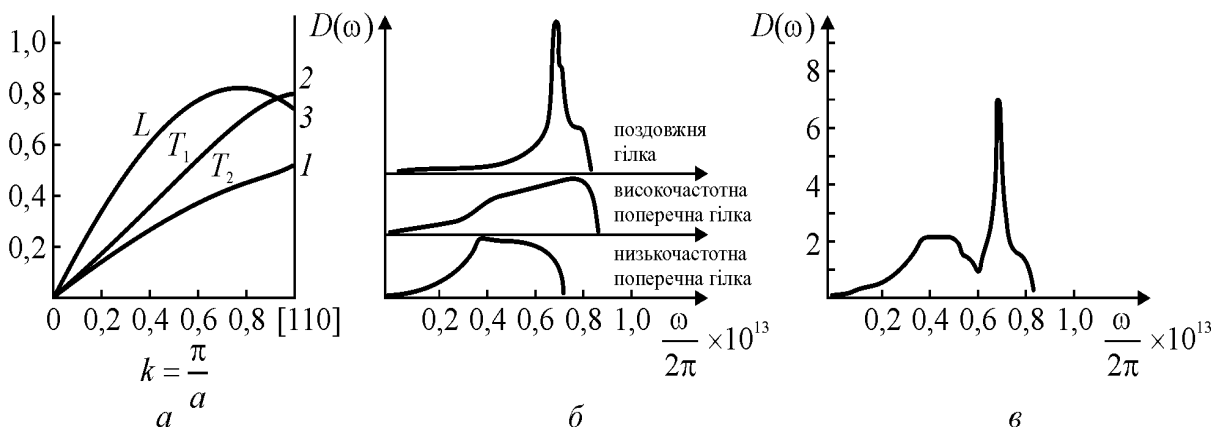


Рис. 3.7. Спектр коливань у решітці алюмінію: а – фоновні гілки в алюмінію, б – вид функції  $D(\omega)$  для поздовжньої, високочастотної поперечної та низькочастотної поперечної гілок; в – сумарний вид функції  $D(\omega)$

Знання фоновних спектрів необхідно для аналізу і розрахунку багатьох фізичних властивостей твердих тіл – оптичних, теплових, електричних і т. д. В експериментах зазвичай визначають дисперсійні криві поздовжніх і поперечних хвиль у *напрямах високої симетрії*. Потім ця інформація використовується для чисельного розрахунку густини станів. Для інтерпретації спектрів коливань дуже важливим етапом є аналіз критичних точок. Результати розрахунків густини станів зі спектру показані на рис. 3.7 для алюмінію. Різкий максимум на сумарній залежності густини станів  $D(\omega)$  може бути пов'язаний з максимальною частотою деяких типів фоновів. У кристалах зі складними багатоатомними

решітками подібні особливості спектру можуть бути пов'язані і з оптичними гілками коливань.

На рис. 3.8 зображений фононний спектр кристалу кремнію, де функцією частоти є коефіцієнт оптичного поглинання. Різкі максимуми на представленій кривій пов'язані з порушенням різних мод коливань атомів кристала кремнію.

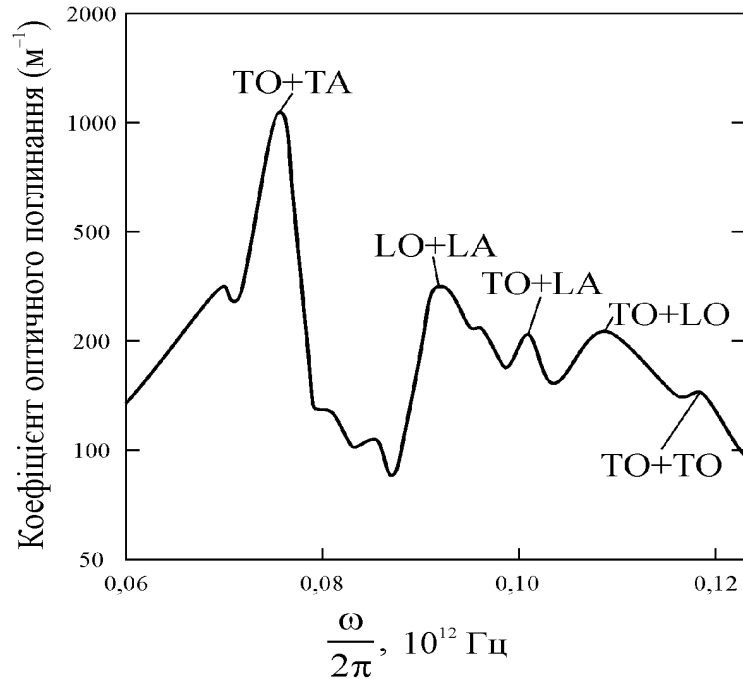


Рис. 3.8. Вид фононного спектру в кристалі кремнію (Si)

Під час порівняння фононів із частинками слід зазначити, що число частинок у разі їх зіткнення зберігається, а *число фононів* під час зіткнення *не зберігається*. Але головна відмінність зіткнень фононів від зіткнення звичайних часток полягає в тім, що у разі зіткнення фононів *не зберігається імпульс*. Можлива ситуація зіткнення фононів схематично показана на рис. 3.9.

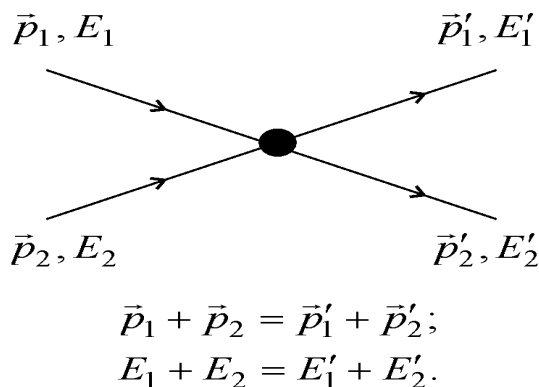


Рис. 3.9. Збереження енергії й імпульсу під час зіткненнях фононів

Оскільки фонони визначають більшість теплових властивостей твердих тіл, то вивчаючи останні можна одержати інформацію про властивості фононів. Техніка дослідження *акустичних фононів з малими імпульсами* порівняно проста, оскільки це звичайні звукові хвилі. Вивчаючи експериментальні дані про швидкість і загасання звуку в кристалах, можна одержати характеристики довгохвильових акустичних фононів.

Для вивчення *довгохвильових оптичних фононів* використовується метод дослідження резонансного поглинання світла кристалами (при цьому падаючий на кристал фотон перетворюється у фонон). Оскільки швидкість світла дуже велика, то й оптичний фонон народжується з дуже малим імпульсом. Тому за допомогою оптичних досліджень можна отримати дані тільки про фонони поблизу центра зони Бріллюена.

Найбільш детальну інформацію про фонони дає не-пружне розсіювання нейтронів у кристалах. Пролітаючи через кристал, такий нейтрон збуджує коливання атомів, тобто збуджує в ньому пружні хвилі і при цьому трохи зменшує свою енергію. Можна сказати, що нейтрон «народжує» фонони. Чим більше шлях, що проходить нейтрон у кристалі, тим більше імовірність народження фононів. Як правило, цей шлях невеликий, і нейтрон або зовсім не встигає збудити фонони (пружне розсіювання), або народжує один фонон. Таким чином, вивчаючи не-пружне розсіювання нейтронів, *можна безпосередньо знайти закон дисперсії фононів* у всій зоні Бріллюена.

### 3.4. Магнони

Крім заряду і маси, елементарні частинки (електрон, протон чи нейтрон) характеризуються важливим параметром *спін*, який визначає їх магнітну і механічну властивості. У перекладі з англійської мови слово *spin* означає «обертання» (або «веретено»).

Таким чином, частинки не можна уявляти просто «нерухомими кульками». Якщо користуватися класичними уявленнями, то ці частинки були б «довічно обертливими кульками» (рис. 3.10). Швидкість їх обертання змінити неможливо, оскільки те, що спрощено трактується як «обертання», – це насправді *внутрішня властивість* самих частинок. Електрон або протон не можуть змінити ні значення свого спіну, ні значення своєї маси, ні



значення свого заряду. Саме у цьому й виявляється *елементарність* цих частинок.

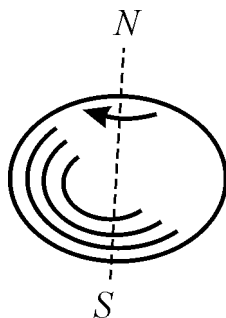


Рис. 3.10. Трактування магнітного моменту електрона як магнітного моменту зарядженої кульки, що обертається

Класичне уявлення про спін, зображене на рис. 3.10, є крайнім спрощенням, наприклад, воно суперечить теорії відносності. Насправді спін – це не наслідок просторового обертання, а деяка властивість елементарної частинки, що визначає, зокрема, її *поводження у «колективі» навколишніх частинок*. Проекції спінового моменту для одних частинок можуть бути тільки цілими, а для інших – тільки напівцілими. Нульовий спін зараховують до цілих спінів.

Величину спіну позначають буквою  $s$ . Частинка зі спіном  $s$  – це частинка з *моментом кількості руху*:  $[s(s + 1)]^{1/2}\hbar$ . Електрони мають спін, що дорівнює  $1/2$ . Оскільки електрон має електричний заряд  $e$ , то він є джерелом електричного поля. У зв'язку з «обертанням» зарядженого електрона (що може умовно, як у класичній фізиці, вважатися коловим струмом) електрон є також і джерелом магнітного поля. Частинка зі спіном  $1/2$  і електричним зарядом  $e$  має магнітний момент

$$\mu_B = e\hbar/2mc.$$

Ця величина, яку називають *магнетон Бора*, становить приблизно  $10^{-20}$  ерг/Гс. Обговорюючи магнітні властивості твердих тіл, необхідно відзначити, що магнітний момент електрона – незвичний вектор, оскільки він може орієнтуватися в просторі *тільки двома способами*: або по полю, або проти нього. Відповідно і момент кількості руху електрона орієнтується  $g = 2s + 1$  способами; якщо спін  $s = 1/2$ , то цих способів усього два.

Спіном характеризуються не тільки елементарні частинки, але й квазічастинки. Фотони і фонони характеризуються цілим спіном (вони бозони). До бозонів відносяться також і магнони.

**Магнони** (спінові хвилі) являють собою квазічастинки, введені для опису колективних збуджень системи взаємодійних спінів у *магнітному кристалі* (феро-, антиферо- або феримагнетику, див. розділ 5).

Вплив теплового руху і магнітного поля може призвести тільки до переорієнтації магнітних моментів електронів. Однак *локалізовані* (поодинокі) спіни не можуть існувати у феромагнетику – цьому перешкоджає їх обмінна взаємодія. Тому елементарними збудженнями у феромагнетику (як і в інших магнітно-впорядкованих речовин) є спіни, *розподілені у певній ділянці кристала*. Ці порушення носять хвильовий характер, тобто характеризуються певними хвильовими векторами  $k$  та частотами  $\omega$ . Саме такі порушення й були названі спіновими хвилями (магнонами). Вони існують у феромагнетику за будь-якої температури, меншої за температуру Кюрі (а у антиферомагнетику – нижче температури Нееля).

Одиночний магнон відповідає хвилі обертань сусідніх спінів. Ідеалізовані уявлення про спінове збудження в одновимірному кристалі показано на рис. 3.11. Модель одного повернутого спіну в ряді інших спінів (рис. 3.11, б) менш ймовірна, оскільки така ситуація потребує значних енергетичних витрат. Порушення значно меншої енергії можливе, якщо припустити, що всі спіни повернулися лише частково, як то показано на рис. 3.11, в. Тому більш реалістична така модель, відповідно до якої кінці спінових векторів мають прецесію по поверхнях конусів так, що кожен наступний спін перебуває у постійній фазі з попереднім (кут між ними залишається постійним).

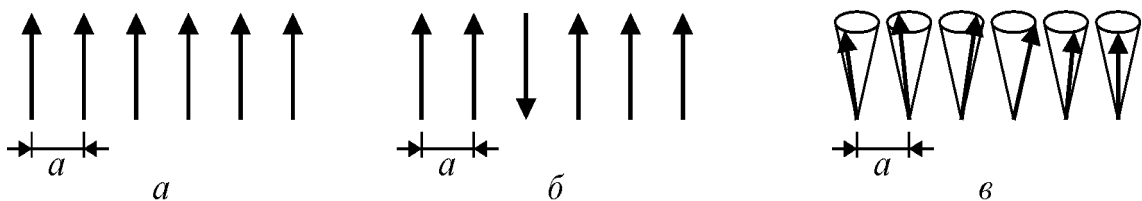


Рис. 3.11. Різні уявлення про спінові хвилі в одновимірних решітках з параметром  $a$ :  $a$  – класична схема основного стану простого феромагнетику – усі спіни рівнобіжні і напрямлені в один бік;  $b$  – найпростіше уявлення про збуджений магнітний стан – один спін перевернутий;  $c$  – спінові хвилі, що реалізуються у феромагнетиках

Хвиля утворюється через сильну обмінну взаємодію між атомами, у результаті чого відхилення магнітного моменту якого-небудь атома від положення рівноваги не локалізується, а поширюється у середовищі. Спінова хвиля може виникати, в основному, у магнітно-впорядкованих

твердих тілах – феромагнетиках, антиферомагнетиках і феримагнетиках. У кристалах з декількома магнітними підрешітками (наприклад, антиферомагнетиках) можуть існувати кілька видів магнонів, що мають різні енергетичні спектри.

Рисунок 3.12 демонструє модель магнону – спінової хвилі, яка за своєю структурою нагадує хвилю акустичних фононів (показаних на рис. 3.2). Зображено ланцюжок атомів, відстань між якими дорівнює параметру кристалічної решітки. У магнітному полі  $H$  все спіни синфазно беруть участь у прецесії із частотою  $\omega_0$  (однорідна прецесія). У реальних системах малі коливання магнітних моментів атомів здійснюються у вигляді хвиль з неоднорідною прецесією.

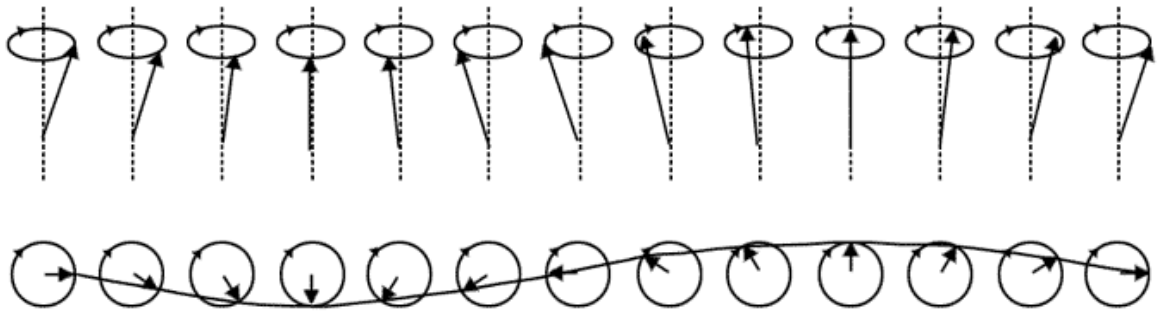


Рис. 3.12. Спінова хвиля в лінійному ланцюжку спінів: *a* – вигляд ланцюжка спінів, показаних збоку; *б* – вигляд ланцюжка спінів зверху; показано довжину хвилі (хвилю зображено лінією, що проходить через кінці спінових векторів)

Треба зауважити, що магнон як хвиля прецесії спінів *електронів* у сусідніх атомах істотно відрізняється від фононів, що утворюються завдяки пружним зсувам самих *атомів*. Це виявляється у законі дисперсії магнонів – у залежності їх енергії  $E = \hbar\omega$  від імпульсу  $p = \hbar k$  (або, що те саме, у залежності частоти магнонів  $\omega = 2\pi/T$  від хвильового вектора  $k = 2\pi/\lambda$ ). Закон дисперсії для одновимірної моделі спінової хвилі виражається такою формулою:

$$\omega = \frac{8JS}{\hbar} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right),$$

де  $J$  – обмінний інтеграл;  $S$  – спіновий момент;  $a$  – стала кристалічних решіток. Графічно дисперсію магнонів показано на рис. 3.13, *a*.

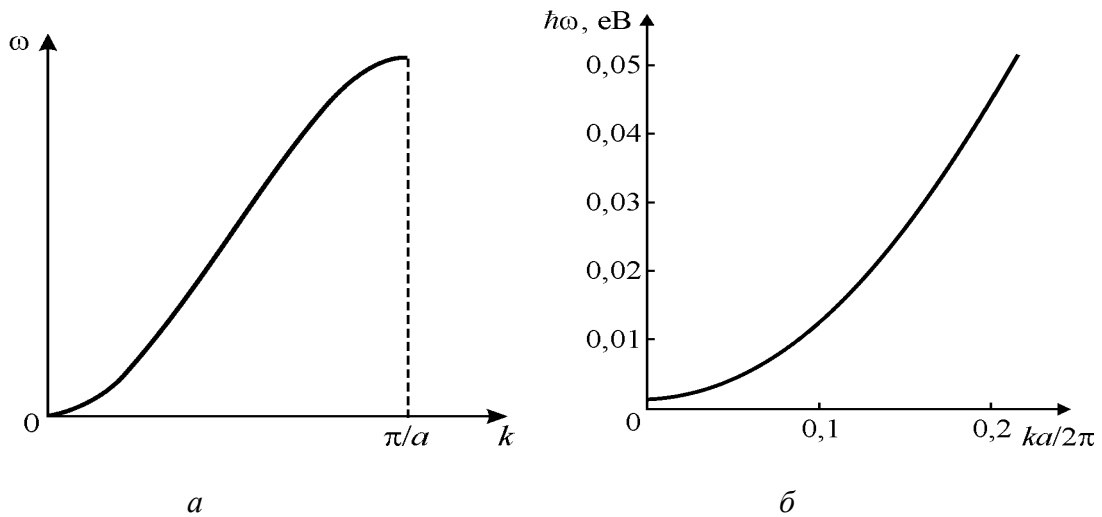


Рис. 3.13. Закон дисперсії спінових хвиль в одновимірному феромагнетикі:  
 а – теоретичний розрахунок; б – вимірний спектр магнів у сплавi  $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$

Для акустичних магнів у одновимірному ланцюжку атомів закон дисперсії характеризується іншим співвідношенням:  $\omega = 2\sqrt{\tilde{n}/m} \sin(ka/2)$ . У разі довгохвильових фононів ( $k \rightarrow 0$ ) їх частота пропорційна хвильовому числу:  $\omega \sim k$ . Відзначимо, що для цих магнів закон дисперсії – *параболічний*, оскільки  $\omega \sim k^2$  поблизу  $k \rightarrow 0$ . Саме така залежність частоти магнів від хвильового числа й спостерігається в експериментах з розсіювання нейтронів у магнітних середовищах і в інших експериментах, рис. 3.13, б.

Таким чином, магнони характеризують елементарний рух магнітних моментів у магнетиках. Магнони, як і фонони, збуджуються від теплових рухів атомів та іонів магнетиків. Крім того, довгохвильові магнони можуть збуджуватися й електромагнітним полем надвисокої частоти (НВЧ). Магнони поведуться як слабо-взаємодіючі квазічастинки; вони характеризуються цілим спіном (що дорівнює одиниці) і, отже, вони підкоряються статистиці Бозе–Ейнштейна. Розрахунки свідчать, що за досить високої температури концентрація магнів у феромагнітних кристалах досить значна. У феромагнетиках концентрація магнів  $n_{\text{фер}}$  пропорційно зростає з ростом температури і залежить від віддаленості від точки Кюрі  $T_C$ :  $n_{\text{фер}} \sim (T/T_C)^{3/2}$ . Для антиферомагнетиків ця залежність інша:  $n_{\text{анф}} \sim (T/T_N)^3$ , де  $T_N$  = точка Нееля.

За досить низької температури (поблизу абсолютного нуля) феромагнетик досягає стану найменшої енергії, у якому атомні спіни орієнтуються в одному напрямку. Тому магнони під час зниження температури «виморожуються», так що поблизу абсолютного нуля їх майже немає. Відповідний ефект *конденсації Бозе–Ейнштейна* був підтверджений

експериментально порівняно недавно. Збільшення кількості магнонів, зумовлене підвищенням температури, зменшує магнітне впорядкування у кристалі.

В *антиферомагнетиках* кількість магнонів із підвищенням абсолютної температури  $T$  зростає пропорційно  $T^3$ , що нагадує закон Дебая для температурної залежності концентрації фононів. Однак у *феромагнетиках* концентрація магнонів збільшується пропорційно  $T^{3/2}$ . Саме завдяки збільшенню їх кількості зменшується й спонтанна намагніченість феромагнетиків, причому зміна намагніченості відбувається пропорційно  $T^{3/2}$  (закон Блоха). Закон дисперсії магнонів в антиферомагнетиках відрізняється від дисперсії у феромагнетиках, рис. 3.14. У цьому разі дисперсія магнонів схожа на дисперсію акустичних фононів (див. рис. 3.2).

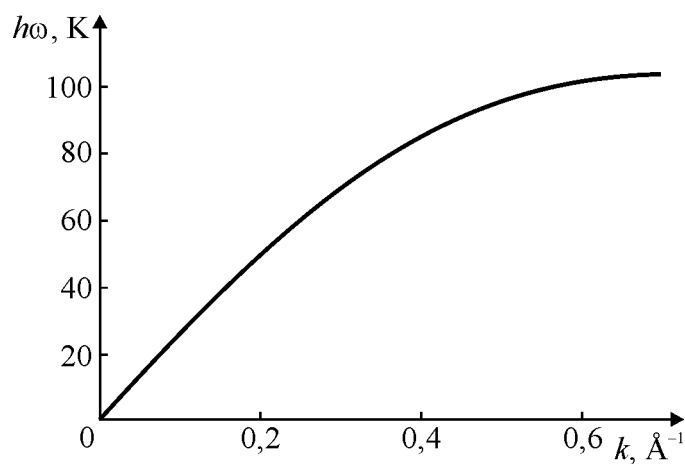


Рис. 3.14. Спектр спінових хвиль в антиферомагнетику  $\text{RbMnF}_3$ , отриманий методом непружного розсіювання нейтронів

Властивості феромагнетиків нижче точки Кюрі (а антиферомагнетиків – нижче точки Нееля) зручно описувати, вважаючи, що спінові хвилі представляють собою майже ідеальний *вироджений газ магнонов*. Хімічний потенціал газу магнонів дорівнює нулю, і тому число магнонів не зберігається. Функція бозе-розподілу магнонів за енергією дозволяє обчислити температурну залежність термодинамічних характеристик магнетика (намагніченості, теплоємності, магнітної сприйнятливості та ін.). Отримувані вираження тим точніше, чим ближче газ магнонів до ідеального бозе-газу.

Відхилення є результатом взаємодії магнонів один з одним, а також з іншими квазічастинками (фононами, електронами). З підвищенням температури число будь-яких квазічастинок зростає, і тому їх взаємодія

стає настільки істотною, що передумова про ідеальний газі магнонів перестає бути справедливою.

Концепція магнонів дозволяє описати багато властивостей магнетиків – не тільки їх термодинамічні (рівноважні) властивості, а й кінетичні та резонансні властивості. Наприклад, магнони беруть значну участь теплоємності магнетиків поряд з фононами і електронами (для провідників) – рис. 3.15. Із підвищенням температури дедалі більше спінів починають відхилятися від основного напрямку, збільшуючи внутрішню енергію і зменшуючи загальну намагніченість.

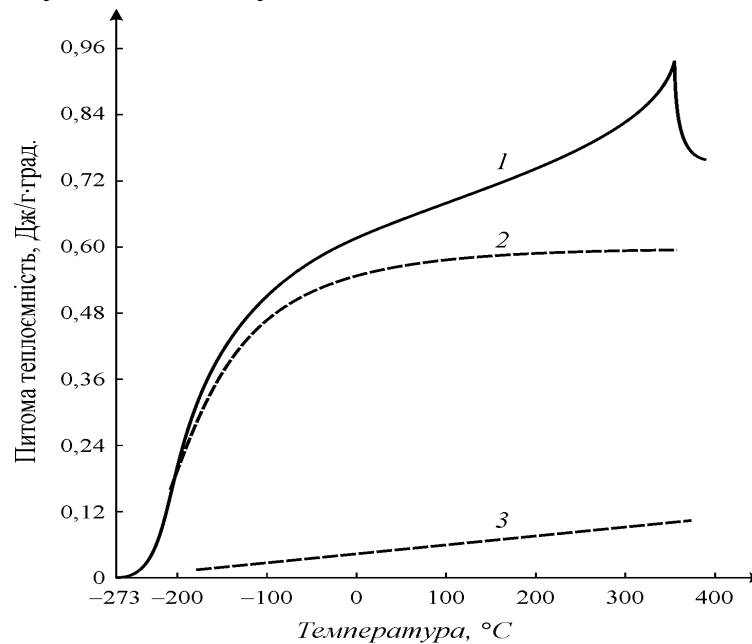


Рис. 3.15. Температурна залежність різних внесків у теплоємність нікелю: 1 – сумарна теплоємність, 2 – решіткова теплоємність; 3 – електронна теплоємність

Інакше кажучи, якщо ідеально намагнічений за температури абсолютного нуля ферромагнетик уявити як стан, коли всі магнітні флуктуації «конденсовані», то появу деяких спінів (які не відповідають загальному напрямку) можна уявити як «газ квазічастинок» – магнонів. Кожен магнон зменшує кількість орієнтованих спінів і знижує власну намагніченість ферромагнетика.

Поняття «спінова хвиля» ширше, ніж поняття «магнон». Спінові хвилі можливі й у немагнітних металах; вони являють собою коливання спінової густини *електронів провідності* та зумовлені обмінною взаємодією між ними. Існування спінових хвиль у немагнітних металах виявляється в деяких особливостях *електронного парамагнітного резонансу*, зокрема в селективній прозорості металевих пластин для електромагнітних хвиль з частотами, близькими до частоти резонансу.

### 3.5. Електрони в атомах

Розгляд електронних станів у кристалах доцільно починати з електронних спектрів атомів. Атом можна характеризувати за допомогою двох взаємодоповнюючих моделей: просторової й енергетичної. Просторова модель атома відображає його тривимірну об'ємну структуру, а у межах цієї структури – розподіл густини ймовірності перебування електронів атома. Сукупність розподілених поблизу ядра електронів (точніше – ймовірностей їх перебування там) називають *електронною хмарою*. У найпростішому випадку вона сферична (наприклад, для атому водню у незбудженому стані), але частіше розподіл електронної хмари має складну конфігурацію.

Широко відомі умовні зображення зовнішньої форми електронної хмари для електронів, що перебувають у різних квантових станах: див. рис. 1.2. Рівняння Шредінгера дозволяє виконати строгий математичний опис геометричних особливостей електронних хмар атомів та іонів. Однак почасти наочне зображення неможливе, оскільки розподіл ймовірностей перебування електронів у хмарі може бути досить складним. Тому для опису атома часто використовують спрощену модель атома – модель Бора. Ця модель допускає зображення атома у вигляді центрального ядра й електронів, що рухаються довкола нього по орбітах.

Кількість електронів визначає положення атома в таблиці Менделєєва й точно дорівнює кількості протонів у ядрі атома. З експериментів відомо, що радіус атома  $a \approx 10^{-8}$  см. У той же час розміри ядра атома становлять  $10^{-13}$  см, такий же приблизно є й розмір електрона; тобто розмір атома у сто тисяч разів більший, ніж розмір ядра. Таким чином, об'єм атома виглядає «порожнім» – проте, у багатьох розділах фізики твердого тіла добре «працює» модель, відповідно до якої атом уявляють твердою кулькою.

Далі для спрощення розглядається найпростіший атом – атом водню, що складається з одного електрона й одного протона. У такому атомі позитивно заряджене ядро утримує негативно заряджений електрон за допомогою сили кулонівського притягання:

$$F_{\text{кул}} = e^2/a,$$

де  $e$  – заряд електрона (що дорівнює заряду протона). Для стійкості атома сила притягання має бути зрівноважена силами відштовхування. Такою силою є відцентрова сила:

$$F_{\text{від}} = m\nu^2/a,$$

де  $m$  – маса електрона;  $\nu$  – його швидкість. Рівність сил  $F_{\text{кул}}$  і  $F_{\text{від}}$  дозволяє визначити швидкість електрона на його коловій орбіті:

$$\nu = (e^2/ma)^{1/2}.$$

Як заряд електрона  $e$ , так і його маса  $m$  являють собою фундаментальні константи. Підставляючи ці константи у наведену формулу, можна знайти швидкість обертання електрона на орбіті:  $\nu = 10^8$  см/с. Релятивістськими ефектами у цих розрахунках можна знехтувати, оскільки  $\nu/c \approx 1/300$ . Однак, якби атом був величиною з атомне ядро ( $10^{-13}$  см), то швидкість електронів у ньому була б близькою до швидкості світла, що неможливо.

Повна енергія електрона у поле ядра (сума його кінетичної і потенціальної енергії)

$$E = -e^2/2a.$$

Знак «мінус» означає, що за нуль узято енергію електрона на нескінченній відстані від ядра (зі зменшенням відстані енергія зменшується).

Відповідно до найпростішої моделі електрон в атомі рухається зі швидкістю  $\nu \approx 10^8$  см/с по колу, тобто вектор його швидкості весь час змінює напрямок. Отже, є підстава вважати, що  $\Delta\nu \approx \nu$ , і це означає, що невизначеність швидкості  $\Delta\nu$  дорівнює самій швидкості. Оскільки  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$  і імпульс  $p = m\nu$ , то невизначеність координати електрона становить  $\Delta x \geq \hbar/2m\nu$ . З маси електрона ( $m \approx 10^{-27}$  г), його швидкості ( $10^8$  см/с) і сталої Планка можна знайти  $\Delta x \geq 10^{-8}$  см, що збігається з визначенням експериментально розміром атома.

Це також означає, що сфера радіуса  $a$  має такий об'єм, у якому міститься електрон, але уточнити його положення у цьому об'ємі неможливо. Квантовий принцип невизначеності (Гейзенберга) також дозволяє оцінити розмір атома, а саме: радіус атома оцінюється невизначеністю положення орбітальних електронів:  $a \approx \Delta x \approx \hbar/m\nu$ . Використовуючи цей вираз для орбітальної швидкості електрона  $\nu = (e^2/ma)^{1/2}$ , можна дістати:

$$a = a_0 = \hbar^2/me^2.$$

Таким чином, радіус атома  $a_0$  можна виразити через фундаментальні параметри – сталу Планка  $\hbar$ , масу електрона  $m$  і його заряд  $e$ . Цей радіус,



що приблизно дорівнює  $0,5 \cdot 10^{-8}$  см і його називають *боровським радіусом*; він збігається з радіусом атома водню в основному стані.

Відповідно до квантової механіки, дозволені не всі стани, а тільки стани з певними енергіями. Є один стан (*основний*), перебуваючи у якому, електрон не випромінює енергію. Крім цього основного стану з боровським радіусом  $a_0$  існує також ряд *збуджених* станів, переходи між якими призводять до випромінювання (або поглинання) квантів світла. Коли енергія електрона порівняно велика, то відстані між близькими рівнями стають дуже малими, так що «перескоки» електрона між станами стають схожими на безперервне видалення електрона від ядра.

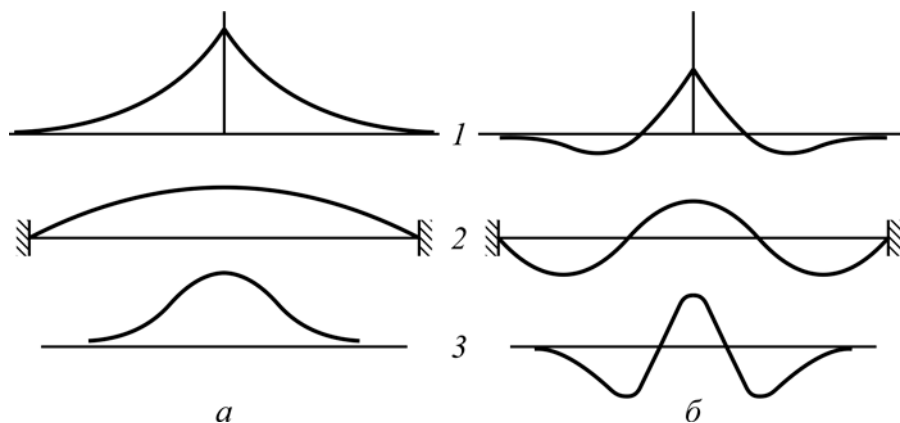


Рис. 3.16. Форми хвиль імовірності для двох станів, дозволених електрону в атомі (1), для частинки, яка рухається по прямій (2), і для гармонічного осцилятора (3)

Оскільки електронні хвилі в атомі поширюються у трьох вимірах, графічно зобразити їх можна лише за допомогою перетинів. На рис. 3.16 показано такі перетини для двох дозволених типів хвиль (*а* і *б*) у трьох квантових системах: електрон в атомі водню (1), частинка в одновимірному обмеженому просторі (2) і квантовий осцилятор (3).

Той факт, що всі електронні хвилі в атомі мають «хвіст», який простягається на нескінченно велику відстань (рис. 3.16, 1), показує, що електрон може мати якусь ймовірність перебування у всьому просторі, але все ж таки найбільш ймовірним є його розміщення поблизу ядра. У той же час рівні енергії електрона, що відповідають можливим станам електрона в атомі водню (на рис. 3.16, 1 показано лише дві з них), можна розміщувати у вигляді ряду, що сходиться, як то показано на рис. 3.17, б.

На відміну від рівнів енергії квантового осцилятора, що віддалені один від одного на однакові відстані  $h\nu$ , відстань між рівнями енергії електрона в атомі зменшується зі зростанням самої енергії. Тому, здобуваючи достатньо енергії, електрон може нарешті й зовсім залишити

атом, і тоді його енергія буде змінюватися безперервно, як то показано на рис. 3.17, б угорі – *безперервним* енергетичним спектром. За нульовий рівень відліку енергії вибирають енергію такого стану, у якому електрон перебуває дуже далеко від ядра.

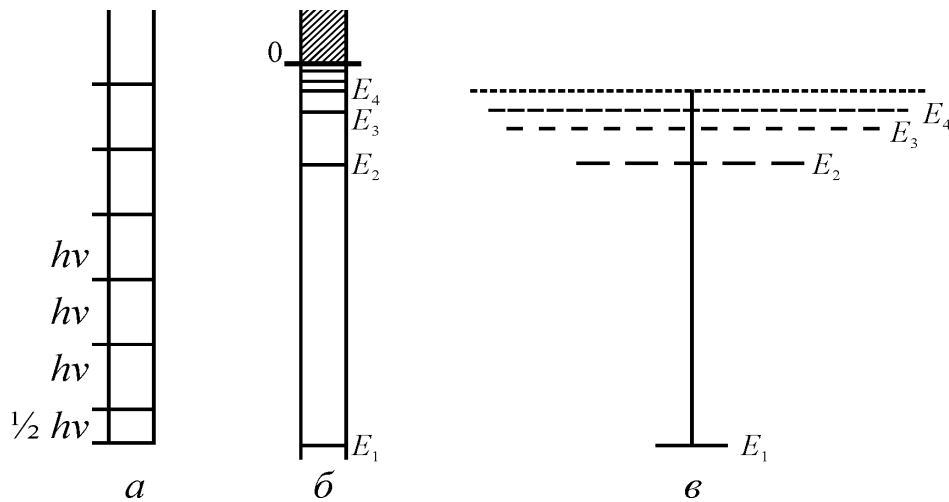


Рис. 3.17. Енергетичний спектр квантового осцилятора й атома водню:

*a* – дозволені рівні енергії квантового осцилятора; *б* – дозволені рівні енергії для електрона в атомі водню; *в* – відповідні цим рівням дозволені стани на рівні (кількість рисок)

З наближенням один до одного електрони потрапляють у зону дії *магнітного поля* сусіднього електрона (незалежно від того, чи включене, чи відсутнє магнітне поле ззовні). Тому електрони *взаємодіють* один з одним так само, як взаємодіяли б два невеликі магніти. Принцип Паулі полягає у тому: якщо два електрони перебувають в одному й тому самому стаціонарному стані (наприклад, на одній орбіті), то їх спіни не можуть орієнтуватися паралельно, але обов'язково – у *протилежному напрямку*.

В атомі *гелію* обидва електрони в звичайних умовах перебувають у дозволеному стані з нижчою енергією. Оскільки вони перебувають в одному й тому самому стані, їх спіни, відповідно до принципу Паулі, протилежні й утворюють завершену *s*-оболонку (рис. 3.18).

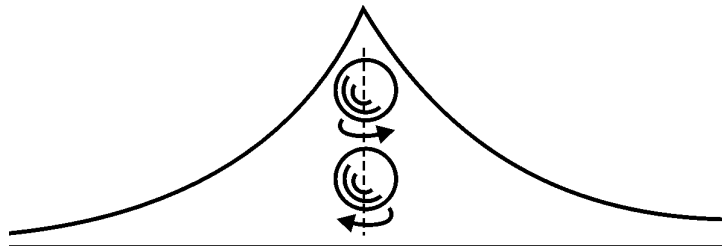


Рис. 3.18. Хвильова функція для двох електронів з протилежними спінами в атомі гелію

Стан електронів в атомах того або іншого елемента визначає його фізичні й хімічні властивості. Наприклад, хімічно нейтральний інертний

газ аргон має у своїй оболонці 18 електронів, але додавання в оболонку лише одного електрона (і одного протона в ядро) перетворює інертний аргон в атом хімічно дуже активного атома калію.

Атом *літію* містить вже три електрони, і якби вибір стану визначався тільки значенням енергії електронів у цьому стані, то третій електрон набував би також стану з мінімальною енергією. Але такий випадок заборонено принципом Паулі, оскільки в основному (*s*-) стані вже є два електрони з протилежними напрямками спінів. Тому третій електрон атома *Li* вимушено займає один з наступних *p*-станів, який характеризується значно вищою енергією  $E_2$  порівняно зі *s*-станом (рис. 3.19, *a*).

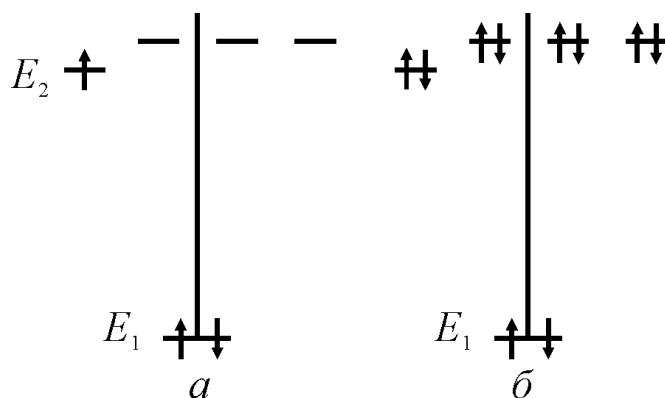


Рис. 3.19. Електрони і їх спіни в атомах літію і неону: *a* – основні ( $E_1$  і  $E_2$ ) рівні літію (пунктиром показано наступні, більш високі дозволені стани); *б* – п'ять основних (з нижчою енергією) рівнів в атомі неону, зайнятих електронами

*Літій* починає новий ряд елементів у Періодичній системі Менделєєва. Стан, що змушений зайняти третій електрон літію – один з чотирьох можливих станів у електронній оболонці, наступний за *s*-оболонкою. Кожен наступний елемент у ряду літію здобуває ще один електрон, і таких електронів у *p*-стані – вісім. Вони всі заповнюються в атомі *неону* (рис. 3.15, *б*): електрони займають усі чотири *p*-стани, що є в оболонці, причому в кожному з них містяться по два електрони з протилежно напрямленими спінами.

У наступному лужному атомі – *натрії* – додатковому електрону доводиться зайняти стан, що належить вже наступній оболонці, і тому натрій відкриває черговий ряд Періодичної системи Менделєєва. Якби енергії станів у всіх атомах були розміщені так, як показано на рис. 3.19, *б*, то період, що починається з натрію, включав би 18 елементів, що відповідає заповненню *d*-оболонки з п'ятьма станами, у кожному з яких по два електрони. Однак електронів у таких атомах багато, й електрони, що вже заповнюють внутрішні оболонки, ефективно *екранують заряд ядра* від зовнішніх електронів у п'яťох станах з дев'яти. Після того як вісім

електронів заповняють чотири стани з дев'яти, енергія наступного електрона буде нижчою, якщо він займе дозволений стан, що трохи нагадує дозволений стан зовнішнього електрона в літії або натрії.

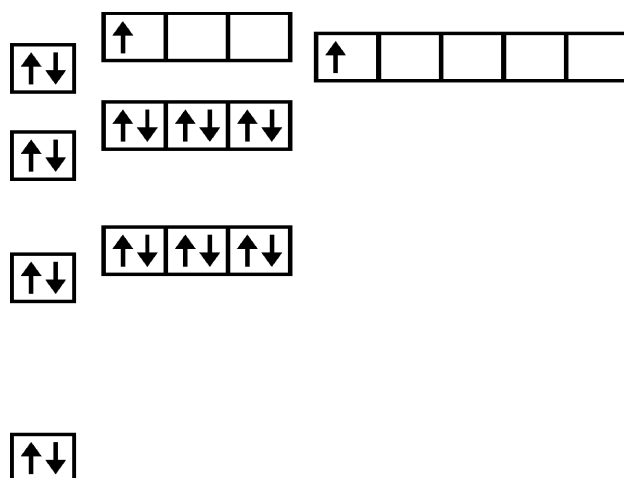


Рис. 3.20. Розташування електронних станів по енергіях, що показує, чому тільки зі скандію починається перехідний період між II і III групами періодичної системи

Саме цей «зовнішній» електрон і робить *калій* ще одним лужним металом, поміщаючи його у першу групу елементів Періодичної системи Менделєєва, тобто калій відкриває новий період. В атомі *кальцію* до «зовнішнього» електрона калію приєднується ще один – із протилежним спіном. З цього моменту відбувається подальше заповнення електронами раніше пропущених п'яти станів, і у такий спосіб виникає перший *перехідний період* для елементів, що відіграють винятково важливу роль у *фізиці магнітних властивостей* твердих тіл.

Стани електронів в атомах на рис. 3.20 зображено у вигляді ділянок, розміщених на різних рівнях. Чим вищий рівень, на якому розміщено ділянку, тим вища енергія цього стану. Показані на рисунку рівні не відповідають дійсному масштабу енергій; вони лише вказують на їх відносне розміщення.

Однак схеми такого типу не можуть точно описати дійсний порядок заповнення, оскільки зі збільшенням заряду ядра (і відповідним збільшенням електронів) розміщення рівнів змінюється по висоті (тобто енергії), а іноді рівні можуть навіть змінювати своє відносне розміщення. У багатоелектронних атомах, до яких належить *другий перехідний період* і де міститься друга група дуже важливих для фізики магнетизму *рідкісноземельних елементів*, уже неможливо точно обчислити хвильові функції дозволених електронних станів. Кількість взаємодіючих частинок (ядро плюс всі електрони) вже надто велика для точного опису їх стану.

### 3.6. Електрони у кристалах

Енергетична модель кристала розглядається далі на елементарному рівні й у тісному зв'язку з поясненими вище уявленнями про енергетичний спектр атома (див. рис. 3.19 і 3.20). Без знання основних особливостей енергетичного спектра електронів у кристалі неможливо зрозуміти принципи функціонування пристроїв мікроелектроніки, що ґрунтуються на використанні напівпровідників.

Енергетичний спектр кристала безпосередньо пов'язаний із енергетичним спектром тих атомів, що входять у його структуру. Конкретні приклади утворення енергетичних зон, а також можливості накладення і перекриття зон розглядається для порівняно простого металу натрію. Енергетичну діаграму атома натрію, що має 11 орбітальних електронів, які зрівноважують такої ж величини позитивний заряд ядра, показано на рис. 3.21. Перші два електрони натрію займають найнижчий енергетичний рівень  $1s$  у  $K$ -оболонці. Третій і четвертий електрони займають наступний найбільш низький енергетичний рівень  $2s$  (оболонка  $L_I$ ), п'ятий електрон виявиться на найнижчому рівні, що залишився (оболонка  $L_{II}$ ) і т. д. Із рисунка видно, що на третьому рівні перебувають нібито шість електронів. Насправді це просто накладання трьох енергетичних рівнів, які настільки мало відрізняються за енергією від атомів з невеликим атомним номером, що їх не вдається зобразити розмежувальними лініями.

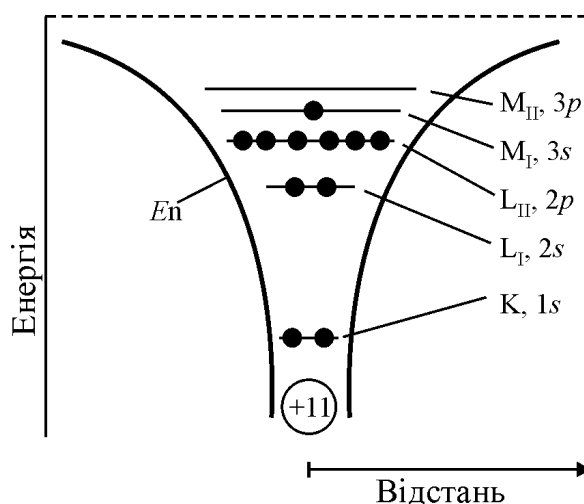


Рис. 3.21. Розміщення електронів в атомі натрію у не-збудженому стані. Валентний електрон міститься на рівні  $3s$ ;  $K$ ,  $L$ ,  $M$  – позначення електронних оболонок

З додаванням кожного наступного електрона форма кривої потенціальної енергії  $E_n$  (рис. 3.21) змінюється, і одночасно іншим стає розміщення всіх енергетичних рівнів, оскільки змінюється сумарний заряд

системи. Енергетичні рівні показано для всіх 11 електронів, характерних для нейтрального атома натрію. Кожний зовнішній електрон, що наближається до такого атома з малою швидкістю, буде відштовхуватися електричним полем зовнішніх електронних оболонок за законом пружних куль.

На найвищому рівні  $M_1$  (рис. 3.21) не-збуджений одиночний атом натрію містить тільки один валентний електрон (стан  $3s$ ), і саме від нього залежать усі хімічні, електричні й оптичні властивості натрію. Інші 10 електронів розміщено настільки глибоко в енергетичній потенціальній ямі, що вони не можуть брати участі у звичайних хімічних або теплових процесах.

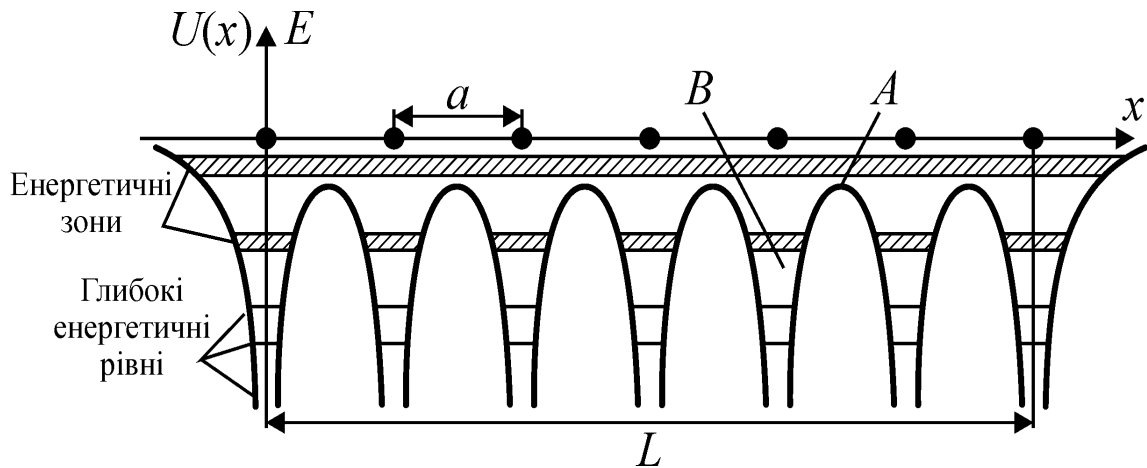


Рис. 3.22. Одновимірна енергетична модель кристала:  $a$  – міжатомна відстань;  $L$  – загальний розмір кристала;  $A$  – потенціальний бар'єр, що обмежує перехід електронів від одного атома до сусіднього;  $B$  – потенціальна яма

У разі утворення з окремих атомів *твердого тіла* енергетичну картину можна отримати у першому наближенні, побудувавши криві потенціальної енергії ланцюжка атомів, розміщених один від одного на відстанях, що дорівнюють сталій кристалічної решітки (рис. 3.22). Унаслідок того, що атоми в кристалічних решітках твердого тіла розміщені близько один від одного, потенціальна крива між ними не може піднятися до рівня  $E = 0$ , як це відбувається поза кристалом. Максимуми потенціальної енергії між атомами не доходять навіть до енергетичного рівня єдиного валентного електрона в кожному атомі. Тому ніщо не перешкоджає валентному електрону, який спочатку належав атому, залишити його і почати під впливом теплових та інших впливів вільно рухатись по кристалу. При цьому в жодному локальному об'ємі кристалів не повинні виявитися більше чи менше електронів, ніж це відповідає електричній нейтральності кристала.

У спрощеній схемі на рис. 3.22 виявляється, що валентні електрони, які належать усьому кристалу (єдиній системі), мають однакову енергію. Але це суперечило б принципу Паулі. Крім того, експерименти показують, що спектри випромінювання твердих тіл не лінійні, а суцільні. Річ у тім, що дискретні енергетичні рівні атомів розщеплюються й утворюють **зони**, що складаються з такої ж кількості окремих, але близько розміщених рівнів, скільки атомів є у кристалічному тілі. У кристалі очікується стільки таких зон, скільки енергетичних рівнів є в ізольованому атомі цієї речовини (див. рис. 3.23).

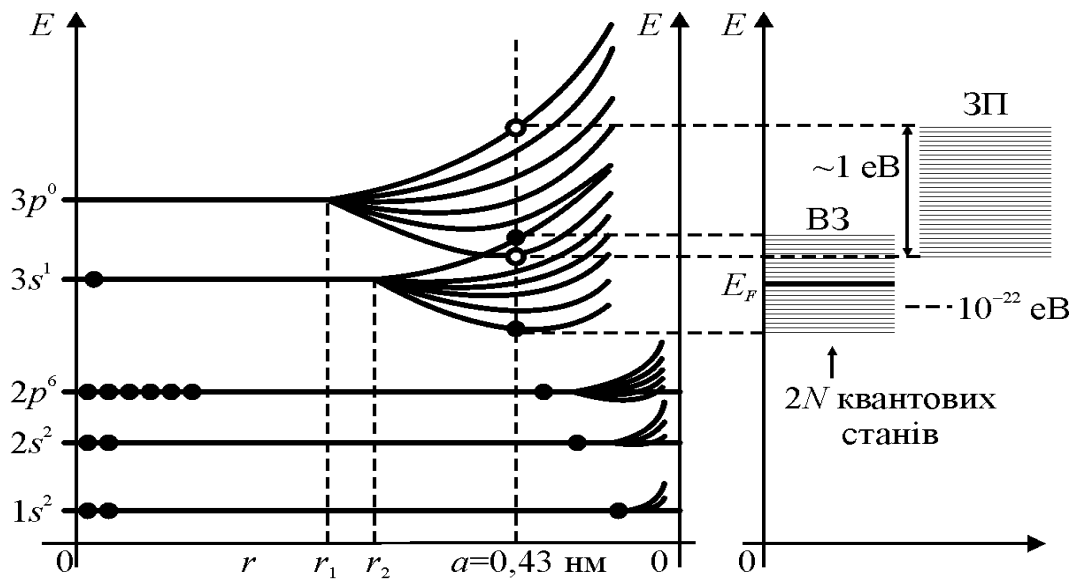


Рис. 3.23. Енергетичні спектри: *a* – окремого атома натрію; *б* – системи  $N$  атомів залежно від відстані між ними; ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона

У наведеному прикладі натрію для кубічного сантиметра кристала кількість рівнів електронів у зоні дорівнює  $3 \cdot 10^{22}$ , де всі валентні електрони займають різні рівні, але в одній зоні  $3s$ . Як можна бачити з рис. 3.23, валентна зона при цьому має  $N$  близько розміщених енергетичних рівнів і може вмістити  $2N$  електронів відповідно до принципу Паулі. Тому й рівні валентної зони заповнені лише наполовину, оскільки відокремлений атом натрію має лише по одному електрону на кожному валентному рівні. Крім того, конкретно для натрію ширина високо розміщених зон така, що зони  $3s$  і  $3p$  перекривають одна одну. Внаслідок цього деякі електрони зі стану  $3s$  переходять на нижні рівні зони  $3p$ , і тому обидві зони заповнюються *спільно*, поки не вичерпається весь запас електронів (інші енергетичні зони, розміщені вище за зони, що перекриваються, для спрощення на рисунку не показано).

Валентна зона кристала натрію не цілком зайнята електронами. Самий верхній енергетичний рівень ( $E_p$ ), який у металах за температури  $T = 0$  зайнятий електроном, називають *рівнем Фермі*,  $E_F$ .

Валентні електрони металів не локалізовані поблизу окремих атомів, але вільно переміщаються по всьому кристалу, подібно до молекул газу в деякій посудині. Систему електронів у таких кристалах називають *електронним газом* (або електронною рідиною). Рівень Фермі виконує для «електронної рідини» у кристалі таку саму роль, що й рівень рідини у сполучених посудинах. Якщо дотикаються два кристали з різними рівнями Фермі, то електрони будуть «перетікати» з одного кристала в інший доти, доки рівні Фермі не вирівнюються. Більш чітке визначення положення рівня Фермі подано у термодинаміці.

Якщо ж до кристала прикласти електричне поле, то електрони можуть змінювати свою енергію, переходячи з одного із близько розміщеного рівня на інший. Такі електрони називають *вільними*. Вони, крім хаотичного теплового руху, переміщуються у напрямку, протилежному до електричного поля, що й зумовлює виникнення електричного струму.

Лужний (одновалентний) метал натрію – це найпростіший випадок розміщення електронних рівнів у енергетичному спектрі. Натрій демонструє чисто *електронну* провідність (це встановлюється експериментально під час дослідження ефекту Холла, а також за знаком термо-ЕРС). Складніше обстоїть справа з електронним спектром *міді* (який, проте, ще й не такий складний, як наприклад, спектри деяких рідкісноземельних металів). Однак уже у випадку міді внесок у електропровідність роблять не тільки вільні електрони, але й електронні вакансії – «дірки».

Енергетичну діаграму кристала міді – *металевого* твердого тіла – зображено на рис. 3.20. Показано не тільки схему перекриття енергетичних зон міді, але й утворення енергетичних зон у разі зближення відокремлених атомів міді.

Енергетичні рівні на рис. 3.24, *б* дискретні й вузькі, як і в окремих атомах міді. Зі зближенням атомів починає виявлятися взаємодія між електронами зовнішніх оболонок, і тому верхні енергетичні рівні розщеплюються, утворюючи зони. Із подальшим зближенням атомів підсилюється розщеплення більш глибоких енергетичних рівнів. Коли для кристала міді міжатомна відстань стає рівною сталій решітки  $a_0$ , то зони  $3d$ ,



$4s$  і  $4p$  настільки розширюються, що вони перекривають одна одну, як то показано на рис. 3.20, *а*. Більш глибокі енергетичні зони розширюються значно менше.

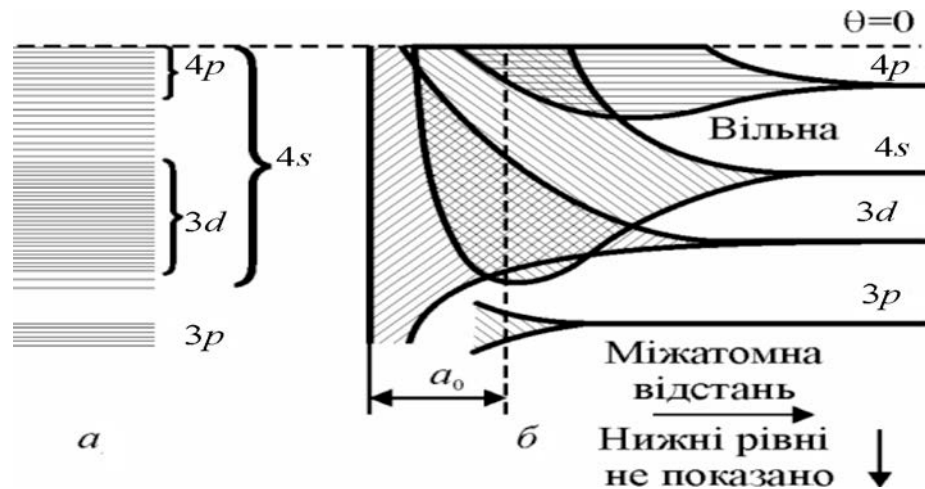


Рис. 3.24. Перекриття енергетичних зон міді (*а*) і розщеплення енергетичних рівнів у разі зближення атомів міді (*б*);  $a_0$  – стала ґратки (штрихування зон довільне)

У відокремленому атомі міді всі енергетичні рівні повністю заповнені включно до  $3d$ . На рівні  $4s$ , що міг би вмістити два електрони, перебуває тільки один валентний електрон у кожному атомі. У кристалі міді, відповідно, заповнені всі три верхні зони. Зона  $4s$  заповнена до рівня, розміщеного трохи вище від рівня його перекриття верхнім краєм зони  $3d$ .

У розглянутих випадках валентна зона виявлялася або частково заповненою електронами (Na), або характеризувалася перекриттям енергетичних зон і утворенням більш широкої зони, частина рівнів якої залишилася незаповненою (Cu). У твердих тілах – металах, для яких характерні зазначені енергетичні діаграми, електрони практично вільні, і всі ці тіла є добрими провідниками електричного струму.

Взаємодія атомів істотно змінює енергетичний спектр кристала. Дискретні енергетичні рівні ізольованих атомів, коли атоми об'єднуються у кристал, перетворюються у широкі енергетичні смуги – зони. Докорінно змінюється і залежність потенціальної енергії електрона від координат  $U(x, y, z)$ ; вона стає періодичною. Сусідні атоми кристала так змінюють потенціальні поля один одного, що вони перетворюються у періодичну сукупність потенціальних бар'єрів і потенціальних ям. Взаємодія атомів змінює положення вихідних дискретних квантових станів і розщеплює їх на окремі, близько розміщені енергетичні рівні. Дозволена зона, у якій містяться валентні електрони, називається **валентною**. Для кристала натрію це є та зона, що утворилася унаслідок розщеплення  $3s$ -стану.

Таким чином, з утворенням кристалічної решітки твердого тіла всі характерні для цього типу атомів електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені) зміщуються внаслідок дії сусідніх атомів один на одного. У результаті зі зближенням атомів з окремих енергетичних рівнів відокремлених атомів у твердому тілі утворюються смуги – зони енергетичних рівнів електронів, як це показано для **неметалевого** твердого тіла на рис. 3.25.

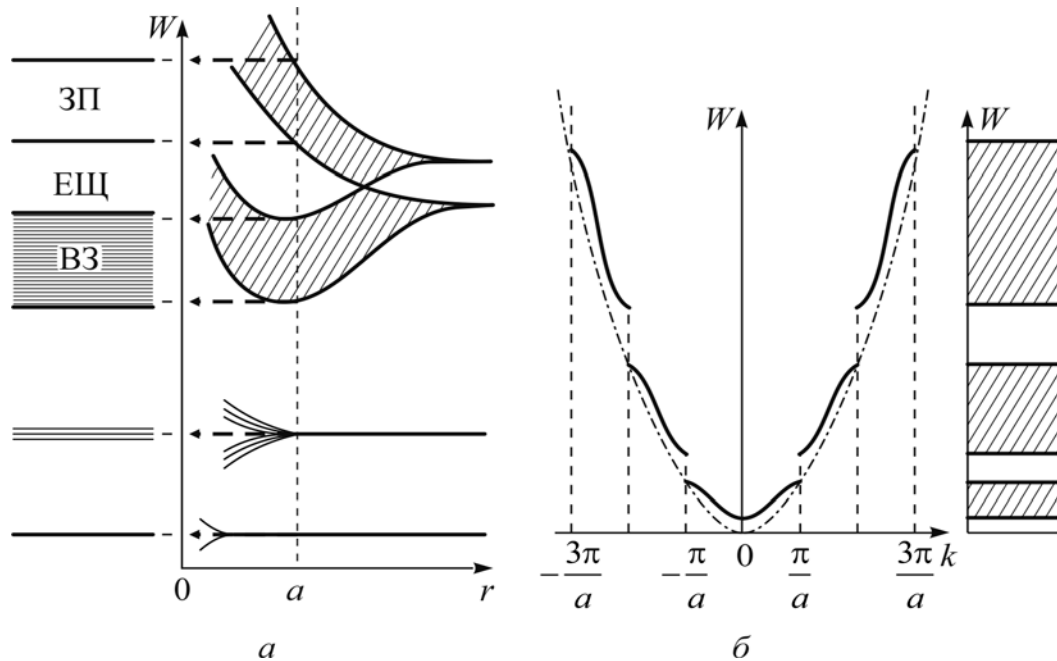


Рис. 3.25. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізолюваних атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон; ЗП – зона провідності; ЕЩ – енергетична щілина; ВЗ – валентна зона;  $a$  – стала кристалічної ґратки;  $W$  – енергія електронів;  $r$  – відстань між атомами

Для неметалевих тіл зі зближенням атомів й утворенням кристала електронні рівні енергії атомів, завдяки їх взаємодії, також розщеплюються, утворюючи зони (рис. 3.25, а). Найінтенсивніше розщеплення відбувається в енергетичних рівнях *зовнішніх* (валентних) електронів, оскільки вони сильніше взаємодіють один з одним, ніж електрони з глибинних оболонок атома. Вигляд електронних спектрів кристалів залежить від особливостей атомних хвильових функцій частинок та від ступеня перекриття цих функцій під час зближення атомів у процесі утворення кристала.

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями у дозволених зонах, зазвичай подають у просторі квазіімпульсів – в оберненій кристалічній решітці. Закон дисперсії  $E(p)$  для вільних електронів, тобто залежність енергії електронів від їх

квазіімпульсу:  $p = \hbar k$ , де  $k$  – хвильове число, відрізняється від залежності  $E(p)$  для електронів у кристалічній решітці.

Для вільних електронів функція  $E(p)$  є простою параболічною функцією:

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m,$$

де  $m$  – маса електрона. Урахування *періодичного потенціалу* кристалічної решітки (метод Блоха) ускладнює цю залежність і призводить до розривів у параболічній залежності  $E(p)$  в зоні заборонених енергій (рис. 3.25, б). Функція  $E(p)$  неперервна в різних інтервалах просторових імпульсів – зонах Бріллюена (наприклад, якщо  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ). У разі переходу від однієї зони Бріллюена до іншої ця функція розривається.

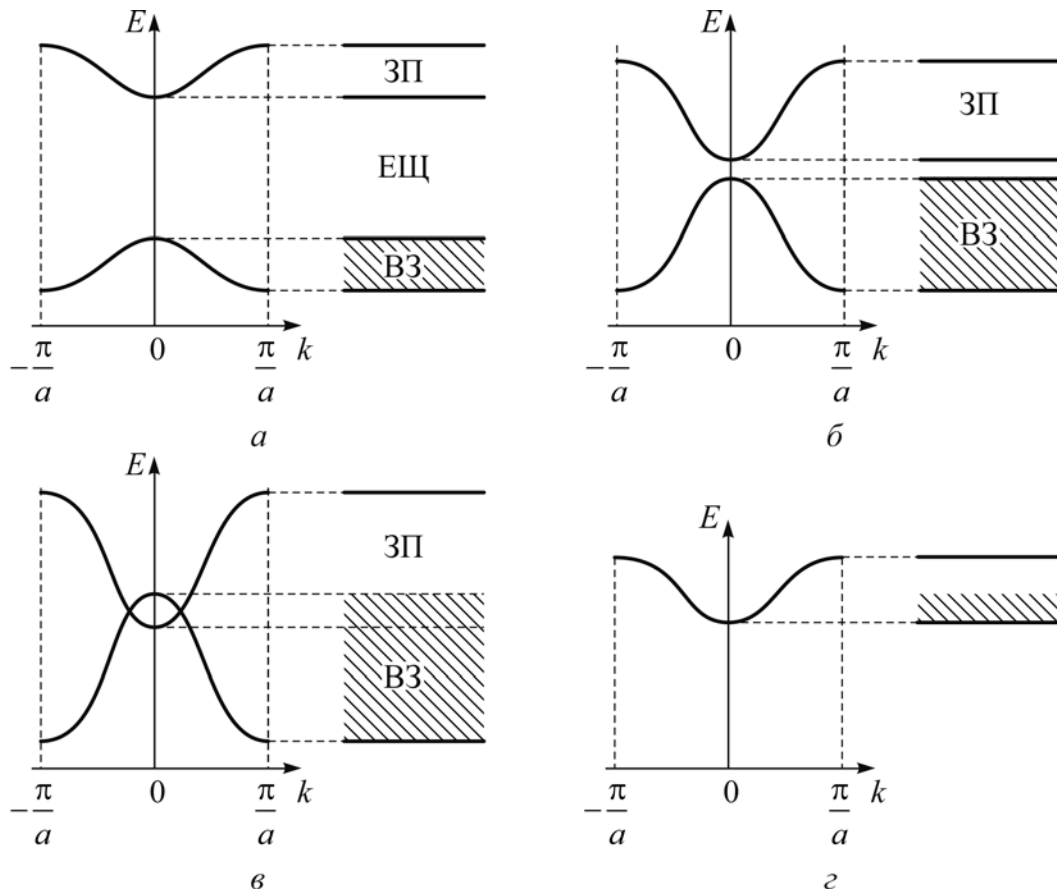


Рис. 3.26. Порівняння енергетичних зон діелектрика (а), напівпровідника (б), напівметалу (в) й металу (г): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона; ЕЩ – енергетична щілина

Залежно від розміщення енергетичних зон, як показано на рис. 3.26, всі кристали розподіляються на діелектрики – з великою *енергетичною щілиною* (ЕЩ) в електронному спектрі ( $\text{ЕЩ} > 3 \text{ eV}$ ), на напівпровідники, де заборонена зона лежить у межах  $3 \text{ eV} > \text{ЕЩ} > 0 \text{ eV}$ , на напівметали, у яких

$E_{\text{Щ}} \approx 0$  еВ, і на метали, у яких зона провідності перекривається валентною зоною.

**Варіанти енергетичних спектрів кристалів.** На рис. 3.25 і 3.26 не враховувалась *густина* електронних рівнів у заповнених зонах. Як буде показано далі, ближче до границі заповненої зони ця густина нижча, ніж у середині зони; у розподілі цієї густини виконується приблизно параболічний закон. З урахуванням цього на основі пустих та зайнятих зон можна побудувати моделі різних варіантів електронних спектрів кристалів, рис. 3.27.

Виділяються три основні випадки:

**1. Зони електронного спектра не перекриваються** (рис. 3.27, а і б).

1.1. Кристали з *непарним* числом електронів на вузол кристалічної комірки мають верхню енергетичну смугу, заповнену рівно наполовину (рис. 3.23, а), і являються *істинними металами*. У них на кожному з рівнів можуть розташовуватися по два електрони (відповідно до принципу Паулі), тобто усього має бути  $2N$  місць (якщо у кристалі  $N$  атомів), рівно половина з яких зайнята електронами при температурі абсолютного нуля. Електрони займають рівні з найменшою енергією. В основному стані ( $T = 0$  К) границя цього заповнення (рівень Фермі  $F$ ) у тривимірному просторі імпульсів відокремлює заповнену ділянку зони від незаповненої ділянки і являє собою *поверхню Фермі*.

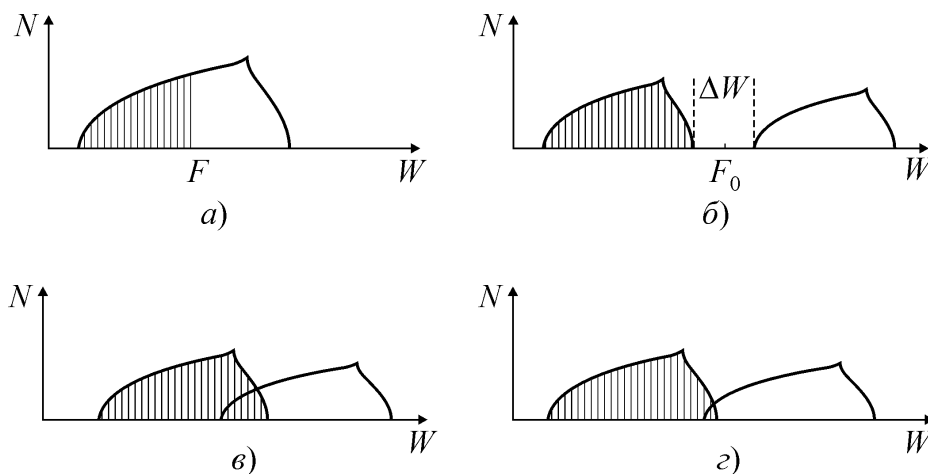


Рис. 3.27. Розподіл густини електронних рівнів в спектрах (заповнені рівні заштриховані): а – істинний метал з непарним числом електронів в елементарній комірці; б – діелектрик або напівпровідник зі щілиною  $\Delta W$  між заповненою зоною (валентною) й пустою зоною (зоною провідності); в – метал з парним числом електронів у комірці й перекриттям пустої й заповненої зон; г – напівметал

За температури  $T > 0$  К границя поверхні Фермі розмивається, тому що за рахунок теплової активації (коливань кристалічної решітки – фононів) частина електронів переходить на рівні, що знаходиться вище рівня  $F$ , а частина рівнів нижче  $F$  звільняється.

Оскільки відстань між рівнями у зоні надзвичайно мала (приблизно  $10^{22}$  eV), то вже як завгодно мале зовнішнє електричне поле може підвищити енергію електронів і призводить до електричного току в металі, значення якого обмежується тільки розсіюванням електронів на коливаннях решітки. У разі зниження температури провідність металів зростає: якщо  $T \rightarrow 0$ ,  $\sigma \rightarrow \infty$ .

1.2. Кристали з *парним* числом електронів на вузол кристалічної решітки являються діелектриками або напівпровідниками (рис. 3.27, б): у них зони в основному стані ( $T = 0$ ) або цілком заповнені, або порожні. У цьому випадку електричне поле не може змінити енергію електронів у заповненій зоні (тому що усі рівні зайняті), а в порожній зоні немає носіїв заряду. Унаслідок цього, коли  $T \rightarrow 0$  К у *діелектриках і напівпровідниках* електропровідність прагне до нуля ( $\sigma \rightarrow 0$ ). Верхню заповнену зону (валентну) й найближчу порожню зону (зону провідності) розділяє енергетична щілина («заборонена зона»)  $\Delta W$  (рис. 3.26, а і б та рис. 3.27, б).

У кристалах з енергетичною щілиною поверхня Фермі в електронному спектрі відсутня, а середина цієї щілини (за відсутності домішок і локальних рівнів) називається *рівнем* Фермі  $F_0$  (рис. 3.27, б). Для збудження в цих кристалах електропровідності необхідно, щоб за рахунок теплових коливань чи інших енергетичних факторів частково звільнилася валентна зона (дірковий механізм електропровідності), або частково заселилася електронами зона провідності (електронний механізм електропровідності).

2. Зони енергетичного спектра електронів *перекриваються* (див. рис. 3.27, в и г). Такі кристали за будь-якої кількості електронів на вузол решітки (парних або непарних) відносяться до *металів*. Значне перекриття двох зон (рис. 3.27, в) призводить до ситуації, що практично не відрізняється від випадку, розглянутого на рис. 3.27, а. Але такі метали за рядом властивостей відрізняються від істинних металів, зона яких показана на рис. 3.27, а.

У разі дуже малого перекриття зон кристал прийнято відносити до *напівметалів* (рис. 3.27, г). Поверхня Фермі напівметалів має розриви, а їх

електропровідність на кілька порядків нижча, ніж у звичайних металів. Наприклад, у напівметалі Ві число заповнених станів у зоні провідності в  $10^4 \dots 10^5$  разів менша, ніж у звичайних металах, і, відповідно, нижча електропровідність. Іншими прикладами напівметалів, крім вісмуту, є також сурма й графіт.

**3. Зони енергетичного спектра *стикаються без перекриття*** (на рис. 3.27 цей випадок не показаний). Кристали цього рідкого класу називаються *безщілинними напівпровідниками*. «Поверхня Фермі» таких напівпровідників являє собою лінію або точку в просторі імпульсів (у той час як у напівпровідниках такої поверхні зовсім не існує, а у напівметалах вона має розриви). Під дією електричного поля електрони у напівметалі рухаються у *межах своєї зони*, але особливості у густині станів знижують їх рухливість. У безщілинних напівпровідниках електрони порівняно легко (у порівнянні з звичайними напівпровідниками) *переходять у зону провідності*, що призводить до істотних відмінностей у динамічних властивостях носіїв заряду в цих речовинах.

Таким чином, речовини, у яких в основному стані немає частково заповнених зон, відносяться до діелектриків і напівпровідників, рис. 3.27, *а, б*. Напівметали й метали, навпроти, характеризуються електронним спектром з частково заповненими зонами, рис. 3.27, *в, г*.

У *металах* розходження між валентною зоною і зоною провідності несуттєве, унаслідок чого електрони легко змінюють енергію, переходячи з рівня на рівень, і тому практично являються вільними. Електрони в металах не локалізовані – вони належать усьому кристалу, й не утворюють просторово-направлених зв'язків між іонами. У всіх інших кристалах більшість електронів у тій або іншій мірі локалізовані.

У *напівметалах*, щоправда, енергія збудження електронів практично нульова, так що навіть за температури  $T = 0$  К повинні існувати рухливі електрони, які забезпечують велику провідність. Проте, вже у напівметалах значна частина електронів локалізована між атомами й утворює у кристалі просторово спрямовані зв'язки.

У *напівпровідниках* (головним чином – ковалентних кристалах) валентні електрони утворюють чітко спрямовані орбіталі, які зв'язують атоми, а енергія їх збудження (ширина енергетичної щілини  $\Delta W$ ) перевищує теплову енергію ( $\Delta W > k_B T$ ). Але величина енергетичної щілини напівпровідників менша, ніж енергія видимого світла ( $\Delta W < 3$  еВ).

У діелектриках (головним чином – іонних і молекулярних кристалах) валентні електрони локалізовані у ще більшій мірі, але не на зв'язках поміж атомами (як у випадку напівпровідників), а поблизу окремих аніонів або молекул. Енергія зв'язку електронів у діелектриках  $\Delta E$  набагато перевищує не тільки теплову енергію ( $\Delta W \gg k_B T$ ), але й енергію світла частою  $\nu$  ( $\Delta W > \hbar \nu$ ). Тому ймовірність збудження електронів мала. Крім того, мала кривизна зон у діелектрику в околиці екстремумів означає великі ефективні маси носіїв заряду, тобто призводить до низької рухливості електронів у діелектриках.

Діелектрики й напівпровідники якісно подібні: і ті й другі мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів. Однак у напівпровідниках ця щілина (заборонена зона) набагато менша. Тому й електропровідність напівпровідників знаходиться у широкому інтервалі, що розділяє провідність металів і діелектриків. Наприклад, для чистого кремнію електропровідність за температури 300 К має значення  $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$  См/м, а для чистого германію електропровідність  $\sigma = 2,5$  См/м. Тобто, значення електропровідності напівпровідників у  $10^6 \dots 10^{10}$  разів поступається електропровідності металів, але приблизно у такий же мірі вона перевершує електропровідність діелектриків. Залежність  $\sigma(T)$  напівпровідників лише у виняткових випадках і в невеликому температурному інтервалі може носити «металевий характер»; як правило, і в напівпровідниках, і в діелектриках температурні залежності провідності подібні. Ширина енергетичної щілини у германії дорівнює 0,72 еВ, а у кремнії 1,12 еВ, у той час як в алмазі (діелектрику з такою же кристалічною структурою, як германій і кремній), заборонена зона дорівнює приблизно 5 еВ.

Таким чином, з погляду зонної теорії, напівпровідники *якісно* відрізняються від металів *наявністю* енергетичної щілини  $\Delta W$  в електронному спектрі, у те час як між напівпровідниками і діелектриками є тільки *кількісна* відмінність. Вважається, що за енергетичною щілиною  $\Delta W < 2,5 \dots 3$  еВ кристал можна віднести до напівпровідників, а у разі більших значень  $\Delta W$  – до діелектриків.

Однак ця кількісна відмінність у ширині забороненої зони й величині провідності призводить до істотної різниці у оптичних, магнітних і електричних властивостях діелектриків і напівпровідників. В *оптичному діапазоні* електромагнітних хвиль діелектрики *прозорі*, а напівпровідники

відбивають світло й характеризуються майже металевим блиском. Причиною цього являється те, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 3 еВ збуджувати вільні електрони, що й призводить (як і в металах) до відбиття світла. У діелектриках таке відбиття електромагнітних хвиль відбувається лише у невидимій для ока ультрафіолетовій частині спектра.

Ковалентні кристали напівпровідників (типу кремнію) на відміну від іонних кристалів (діелектриків) *прозорі в інфрачервоній області спектра*, тому що енергія квантів цієї частоти ( $10^{12} \dots 10^{14}$  Гц) недостатня для збудження вільних електронів. Тому в інфрачервоній техніці й кремній, і германій на частотах  $10^{12} \dots 10^{13}$  Гц використовують як *прозорі матеріали* для інфрачервоних оптичних елементів (лінз). Таким чином, типові напівпровідники Ge і Si в інфрачервоному діапазоні відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків.

У той же час звичайні для оптичних елементів скло й іонні кристали в інфрачервоній ділянці оптичного спектру не застосовуються, тому що вони відбивають і поглинають інфрачервоні електромагнітні хвилі (причина полягає в тім, що в інфрачервоному діапазоні знаходяться власні частоти коливань кристалічної решітки, що й призводить до поглинання цих хвиль).

Таким чином, доцільно не розділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, але розрізняти напівпровідникові і діелектричні *властивості* кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в спектрі електронних станів.

## Узагальнення

1. Кристал – це сукупність регулярно розташованих і *сильно взаємодіючих* один з одним атомів. Однак коливання атомів поширюються по кристалу у вигляді *слабко взаємодіючих* хвиль із хвильовими векторами  $k$  і частотами  $\omega_j(k)$ . Кожній хвилі ставиться у відповідність осцилятор з частотою  $\omega_j(k)$ .

2. Для пояснення особливостей твердих тіл необхідно уявити, що в них є «сховані» стани, які нагадують за властивостями різні відомі агрегатні стани речовини, а саме: *газ* квазічастинок (коливання атомів), *квантова рідина* (електрони у металі) і навіть електронно-діркова *плазма* (у напівпровідниках).



3. Квазічастинки – це *колективні рухи* багатьох частинок твердого тіла, наприклад коливання атомів кристалічної ґратки. Хоча у кожному коливанні беруть участь майже усі атоми, цей рух усе ж таки має атомний масштаб, оскільки середня енергія кожного коливання (фонона) приблизно дорівнює  $k_B T$ .

4. У *квантових системах* розподіл виражається як функція енергії, кратності виродження і кількості частинок системи. Для частинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, є окремий випадок статистики – це розподіл Бозе–Ейнштейна (частинки називаються *бозонами*). Якщо частинки підлягають принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то справедливим є розподіл Фермі–Дірака, а частинки називаються *ферміонами*.

5. Класичним прикладом бозону є *фотон* – електромагнітна хвиля, що може розповсюджуватись як у вакуумі, так і в кристалі-діелектрику. Фотон, так само, як і електрон, демонструє дуалізм, виявляючи деколи властивості частинки. Характеристикою корпускулярних властивостей фотона є імпульс, а хвильових властивостей – хвильовий вектор. Вони пов’язані співвідношенням де Бройля:  $p = \hbar k$ , причому це співвідношення можна читати й обернено:  $\hbar k = p$ . Спін фотона – *цілий*, він дорівнює одиниці: так що фотон може перебувати тільки у двох спінових станах:  $+1$  та  $-1$ . Два спінові стани фотона означають відповідно праву і ліву колові поляризації хвилі; цей факт є важливим для розуміння електрооптичних та магнітооптичних ефектів.

6. Іншим прикладом бозонів є *фонон*. Кожній хвилі коливань атомів у кристалі, дотримуючись ідей де Бройля, можна зіставити частинку з енергією  $E$ , рівною  $\hbar\omega_j(k)$ , і з імпульсом  $p$ , рівним  $\hbar k$ . Така *квазічастинка* й зветься фононом. Це динамічна елементарна порція пружної енергії з частотою  $\omega$ , подібно тому як фотон – елементарна порція світлової (електромагнітної) енергії.

7. Зіставлення: «хвиля  $\rightarrow$  квантовий осцилятор  $\rightarrow$  фонон» улаштовується тим, що енергія збудженого стану кожного *квантового осцилятора*  $E_n$  дорівнює цілому числу  $\hbar\omega_j(k)$ :  $E_n = n\hbar\omega_j (n + \frac{1}{2})$ , де  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  (тут  $n$  – число фононів визначеного виду з імпульсом  $p = \hbar k$  і енергією  $E = \hbar\omega_j$ ). Середнє число фононів з імпульсом  $p$  і енергією  $E$  за

даної температури визначається розподілом Бозе – пропорційне  $[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ . Таким чином, сукупність *зв'язаних між собою* гармонічних осциляторів, якою описують коливання атомів у кристалах, можна виразити сукупністю так званих нормальних (не зв'язаних між собою) осциляторів, число яких дорівнює числу степенів вільності системи.

8. Модель фононів дозволяє у багатьох випадках розглядати будь-яке тверде тіло як «судину» з ув'язненим у неї «газом фононів». Фонони, як і частинки звичайного газу, рухаються від «стінки до стінки», зіштовхуючись один з одним. Газ фононів – *основний тепловий резервуар твердого тіла*, однак, він відрізняється від звичайного газу: число фононів у твердому тілі *не постійно* (у той час як число молекул звичайного газу в судині – постійно). Фононів тим більше, чим більш інтенсивний тепловий рух атомів, тобто чим вище температура. За високих температур число фононів пропорційно температурі  $T$ , а у діапазоні низьких температур (із наближенням до абсолютного нуля) їх число прагне до нуля пропорційно  $T^4$  – четвертому ступені температури.

9. Фонони бувають акустичні й оптичні. За низьких температур, коли необхідний квантовий опис властивостей кристалу, *теплових оптичних фононів вкрай мало*, тому що малої теплової енергії не вистачає на утворення оптичних фононів. Тому в діапазоні низьких температур саме *акустичні* фонони визначають теплоємність і теплопровідність. Очевидно, що фонон не може залишити кристал, оскільки він являє собою рух атомів кристала.

10. Від фотонів фонони відрізняються, по-перше, порівняно *малою швидкістю*: їх швидкість – це швидкість звуку, тобто вона на чотири порядки за величиною нижче за швидкість світла. По-друге, відрізняються фонони від фотонів також *розходженням у числі типів хвиль*. Пружна хвиля (фонон) може мати одну з *трьох* типів поляризації ( $L + 2T$ ), а світлова хвиля (фотон) – одну з двох поляризації ( $2T$ ).

11. У просторі імпульсів за низької температури ( $T < \theta_D$ ) теплові фонони займають малу область поблизу центра першої зони Бріллюена. З підвищенням температури число фононів зростає, і чим температура вище, тим *простір імпульсів* заповнюється фононами більш однорідно. У діапазоні низьких температур головний внесок у коливальну енергію кристала вносять *довго-хвильові акустичні хвилі*. Енергія відповідних їм

осциляторів мала, і тому вони легко збуджуються. Навпаки, короткі акустичні хвилі й оптичні хвилі за низької температури практично не збуджуються: на їх порушення в діапазоні температур  $T < \theta_D$  не вистачає теплової енергії.

12. *Магنون* або спінова хвиля – це квазічастинка, яка існує в кристалічних речовинах із впорядкованим розташуванням спінів: феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках. Магنون – елементарне магнітне збудження у кристалі, у якому спін одного із електронів має протилежну проекцію відносно основного стану. Це збудження може рухатися від одного вузла кристалічної решітки до іншого завдяки обмінній взаємодії й характеризується квазіімпульсом та енергією. Властивості магнетонів описуються статистикою Бозе. У кристалах із багатьма атомами в елементарній комірці кристалічної ґратки існують акустичні й оптичні гілки магнетонів, названі так за аналогією із відповідними гілками фононів.

13. Модель магнетонів застосовують у фізиці твердого тіла для пояснення не тільки магнітних, але і теплових, і високочастотних властивостей магнетиків. Наприклад, підвищена теплоємність  $C$  феромагнітного кристала нижче за температуру Кюрі (зокрема максимум  $C$  у точці Кюрі), зумовлена тим, що, крім фононного внеску в теплоємність, є такий самий внесок і від магнетонів.

14. Існування магнетонів підтверджується експериментами із розсіювання нейтронів, електронів і світла у магнетиках, під час яких збуджуються спінові хвилі – усі ці процеси супроводжуються народженням магнетонів. Магнети взаємодіють один з одним і з іншими квазічастинками.

15. Вільні електрони у просторі можуть мати будь-яку енергію – їх енергетичний спектр безперервний. Однак електрони, що належать ізольованим атомам, відповідно до квантової механіки, мають певні *дискретні* значення енергії згідно постулату Бора (відповідно, можна вважати, що електрон знаходиться на одній з *орбіталей*). У кількох атомах, об'єднаних хімічним зв'язком (наприклад, у молекулі), електронні орбіталі розщеплюються у кількості, пропорційній кількості атомів, утворюючи так звані *молекулярні орбіталі*. Подібний же дискретний електронний спектр

притаманний також і для наночастинок, що утримують у собі десятки атомів.

16. У макроскопічному кристалі – твердому тілі зі жорстко зв'язаними атомами – кількість можливих електронних орбіталей стає дуже великою, так що енергетичний спектр електронів складається з окремих дозволених *енергетичних зон*, розділених зонами заборонених енергій. Оскільки різниця енергій електронів, що знаходяться на сусідніх орбіталях, стає дуже маленькою, то енергетичні рівні розщеплюються до практично безперервних дискретних наборів (енергетичних зон). Одна з них називається *валентною* зоною, в ній за температури 0 К у діелектриках і напівпровідниках електронами зайняті всі енергетичні стани. За підвищенням енергії наступна за валентною є зона *заборонена* для електронних станів, а далі за нею розташована зона *провідності*. У металах зоною провідності називається найвища дозволена зона, в якій знаходяться електрони провідності.

17. В основі зонної теорії лежать ряд наближень: по-перше, вважається що тверде тіло являє собою ідеально періодичний кристал; по-друге, припускається, що рівноважні положення вузлів кристалічної решітки фіксовані (ядра атомів під час швидкого руху електронів практично нерухомі – це адіабатичне наближення); нарешті, багатоелектронна система зводиться до одноелектронної (вплив на даний електрон всіх інших описується деяким усередненим періодичним полем).

18. Зонна теорія є основою сучасної теорії твердих тіл. Вона дозволяє зрозуміти природу і пояснити найважливіші властивості провідників, напівпровідників і діелектриків. Значення забороненої зони (енергетична щілина  $\Delta W$  між зонами валентності і провідності) є ключовою величиною у зонної теорії, вона визначає оптичні та електричні властивості кристалів.

19. У різних кристалах, а також у різних формах одного й того ж кристала, енергетичні зони розташовуються по-різному. За взаємним розташуванням цих зон речовини ділять на три великі групи:

- *провідники* – у яких зона провідності і валентна зона перекриваються, утворюючи одну зону, яка й називається зоною провідності; таким чином, електрон може вільно переміщатися між ними, отримавши будь-яку допустимо малу енергію (у разі додання до

провідника різниці потенціалів, електрони можуть вільно рухатися з точки з меншим потенціалом в точку з великим, утворюючи електричний струм);

- *діелектрики* – де зони не перекриваються і відстань між ними становить понад 3 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони у зону провідності потрібна значна енергія, і тому діелектрики практично не проводять постійний електричний струм;

- *напівпровідники* – в них зони не перекриваються, але відстань між ними становить менш як 3 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони у зону провідності потрібна енергія менша, ніж для діелектрика, і тому чисті (власні, нелеговані) напівпровідники слабо пропускають струм.

20. У більш загальному підході до будови теорії твердого тіла виявляється, що передбачення фізичних ефектів методами зонної теорії набагато ширше її вихідних наближень. Наприклад, малі коливання атомів навколо рівноважних положень, що можуть бути описані як фонони, вводяться згодом як збурення електронного енергетичного спектра. Однак ряд багатоелектронних фізичних явищ, таких, як феромагнетизм, надпровідність, і таких, де виграють роль *екситони*, не можуть бути послідовно розглянуті в рамках зонної теорії.

21. *Електрон* у твердому тілі є квазічастинкою, так як він залежить від сил і взаємодій. Електрон-квазічастинка має той же заряд і той же спін, що і електрон-елементарна частинка, і обидва вони є ферміонами.

*Дірка* є квазічастинкою, що визначає відсутність електрону на зв'язку атомів в осередку кристала; заряд дірки дорівнює зарядові електрона, але має протилежний знак, дірка має спін, ефективну масу і відноситься до ферміонів.

*Екситон* являє собою електрон і дірку, пов'язані один з одним.

*Полярон* є квазічастинкою, яка виникає, коли електрон (або дірка) взаємодіє з оточуючими іонами через їх поляризацію; полярон має збільшену ефективну масу і належить до ферміонів.

*Фонон* являє собою колективне збудження, пов'язане із коливанням групи сусідніх атомів (або іонів) у пружній кристалічній структурі. Фонон може визначити як квант пружної хвилі, маса спокою фонона (як і фотона) дорівнює нулю, і він належить до бозонів.

*Магنون* є колективним збудженням, пов'язане з електронною спіновою структурою в кристалічній решітці. Це квант спінової хвилі, її маса спокою дорівнює нулю і вона належить бозонів.

*Фотон* всередині кристала є квазічастинкою, оскільки він залежить від взаємодії з речовиною. Зокрема, фотон-квазічастинка має модифіковане співвідношення між енергією і імпульсом (дисперсію), що описується індексом заломлення матеріалу.

*Поляритон* є особливою формою фотона у кристалі, що яскраво проявляється поблизу його резонансу з решітковою коливальною оптичною модою в кристалі. Поляритон може бути суперпозицією екситона і фотона.

*Плазмон* є колективним збудженням, яке є квантом плазмових коливань (за яких електрони одночасно коливаються відносно іонної решітки).

#### **Контрольні питання**

1. Елементарні збудження та квазічастинки.
2. Статистики опису квазічастинок.
3. Основні характеристики фотонів.
4. Особливості фононів.
5. Акустичні фонони
6. Оптичні фонони.
7. Основні характеристики магنونів.
8. Електрони у вакуумі і в атомах.
9. Електрони в кристалах.
10. Основи зонної теорії.

## 4. Metали

### Зміст

- 4.1. Визначальні особливості металів
- 4.2. Електропровідність металів
- 4.3. Теплові властивості металів
- 4.4. Електронні властивості металів, поверхня Фермі
- 4.5. Механізми розсіювання електронів у металах
- 4.6. Особливі електронні стани в металах
- 4.7. Надпровідність металів і сплавів

Найважливішою електричною властивістю металів є велика електропровідність. Але необхідно зауважити, що крім металів хорошими провідниками електричного струму можуть бути і інші тверді тіла, а також рідини і плазма (іонізований газ). Однак *метали* і їх *сплави*, безумовно, найважливіші провідникові матеріали, застосовувані в електротехніці, електроніці і приладобудуванні. Метали, завдяки їх високій провідності, використовують для виготовлення провідних сполук у мікросхемах, проводах, кабелях, обмотках трансформаторів, хвилеводах, анодах генераторних ламп і т.д.

Крім металів, *твердими* провідниками є деякі модифікації вуглецю і оксиди (зазвичай, вони використовуються за високих температур). У ряді випадків виникає необхідність у застосуванні матеріалів *зниженого опору* – надпровідників і кріопровідників. З іншого боку, знаходять широке застосування й матеріали *підвищеного опору*, застосовувані для виготовлення резисторів і електронагрівальних елементів. До *рідких* провідників відносяться розплавлені метали, а також різні електроліти. Для більшості металів температура плавлення достатньо висока; тільки ртуть, а також деякі спеціальні сплави (наприклад, сплави індій – галій) можуть бути використані як рідкі провідники за нормальної температури.

Механізм протікання струму в металі – як у твердому, так і в рідкому стані – обумовлений рухом практично вільних електронів, унаслідок чого їх називають провідниками з *електронною електропровідністю*.

### 4.1. Визначальні особливості металів

Термін «метал» – грецького походження: «*metallon*» означає «шахта». Металам притаманні характерні *металеві властивості*: висока електрична провідність, здатність добре відбивати світлові хвилі (блиск), пластичність та висока теплопровідність.

До металів відносяться як деякі хімічні елементи (прості речовини), так і їх сплави, а також металеві сполуки, у тому числі інтерметаліди. Іноді «металами» називають й інші речовини, що мають ті або інші властивості, наприклад, так називані «синтетичні метали» (інтеркалати), «органічні метали» і ін. Треба відзначити, що зі 116 елементів у періодичній системі Менделєєва 92 відносять до металів. Границя між металами і неметалами у Періодичній таблиці проводиться по діагоналі від В до At. Деякі елементи, наприклад, германій (Ge) і сурму (Sb) кваліфікувати важко; але вірніше вважати Ge напівпровідником, а Sb – напівметалом. Цікаво відзначити, що й олово (Sn) існує як у металевій ( $\beta$ -Sn), так і в напівпровідниковій ( $\alpha$ -Sn) модифікації. З іншого боку, у Ge, Si, P і деяких інших «неметалах» в умовах підвищеного тиску існують модифікації з металевою електропровідністю. Треба зазначити, що із зонної теорії випливає, що в умовах досить високого тиску *усі речовини* можуть набувати металевих властивостей. Тому й питання про віднесення того або іншого елемента до металів або неметалів варто вирішувати не тільки на підставі розгляду фізичних властивостей простої речовини, але й з урахуванням хімічних властивостей. Іноді для елементів, що лежать на границі між металами і неметалами, застосовують термін «напівметали».

Характерними ознаками металів раніше вважалися тільки блиск, пластичність і ковкість. Однак металевий блиск може бути характерним і для неметалів, наприклад, для напівпровідників. Пластичність також не є визначальною властивістю металів, оскільки відомі і крихкі метали. Тому найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *негативний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності металу із підвищення температури.

Метали характеризуються особливим видом зв'язку – металевим зв'язком (див. розділ 1.1), за якого кристалічні решітки утворені позитивними іонами, тоді як їх валентні електрони делокалізовані по всьому простору решітки. Тому метали можна представити у виді остова з позитивних іонів, зануреного в «електронний газ», що компенсує сили взаємного відштовхування однойменних іонів.

За будовою електронних оболонок метали поділяються на чотири групи:

- *s*-метали: усі *s*-елементи, крім H и He;
- *p*-метали: елементи третьої групи (крім B), а також Sn, Pb, Sb, Bi, Po;



- *d*-метали: «перехідні елементи»;
- *f*-метали: вони також «перехідні елементи», але лантаноїдної групи.

Метали перших двох груп іноді називають «простими». З цих груп виділяються деякі більш вузькі групи: з *s*-металів – це *лужні* метали та *лужноземельні* елементи, з *d*-металів – це метали *платинової групи*. Група *рідкоземельних* елементів включає як *d*-, так і *f*-метали (підгрупа Sc і лантаноїди).

Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів, а саме – у кубічному і гексагональному щільному упакуванні, а також в об'ємноцентрованій кубічній решітці (див. розділ 1.3). У щільних упакуваннях кожен атом (або іон) на рівних відстанях має 12 найближчих сусідів. В об'ємноцентрованих кубічних решітках у кожного атома є 8 рівновіддалених сусідів, а ще 6 сусідів розташовані на трохи більшій (на 15%) відстані. Тому координаційне число в цій структурі вважають рівним 14 (8 + 6). Міжатомні відстані в кристалічній структурі металів характеризуються «металевим іонним радіусом».

Після плавлення метали у цілому зберігають свої електричні, теплові й оптичні властивості. Поблизу температури плавлення у рідких металах спостерігається приблизно такий же *ближній порядок*, як і в кристалічних металах. Однак з підвищенням температури цей ближній порядок порушується аж до повного розупорядкування.

Фізичні властивості металів змінюються в дуже широких межах. Так, *температура плавлення* лежить у межах від  $-39^{\circ}\text{C}$  (Hg) до  $+3380^{\circ}\text{C}$  (W), а *густина* може складати від  $0,53\text{ г/см}^3$  (Li) до  $22,5\text{ г/см}^3$  (Os). Питомий електричний *опір*  $\rho$  за температури  $25^{\circ}\text{C}$  має значення від 1,6 (Ag) до 140 (Mn) мкОм·см. *Температурний коефіцієнт*  $\rho$  міняється в межах від  $4 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$  (Hg) до  $9 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$  (Be).

У металів спостерігається *термоелектронна емісія* – здатність емітувати електрони за високої температури. Емісія електронів виникає також і під дією електромагнітного випромінювання у видимій і ультрафіолетовій областях спектра (*фотоелектронна емісія*), а також під дією зовнішніх електричних полів високої напруженості (тунельна, або *автоелектронна емісія*). Під час бомбардування поверхні металів електронами відбувається *вторинна електронна емісія*, а внаслідок іонного бомбардування – *іонно-електронна емісія*. Нарешті, у разі взаємодії поверхні метала з плазмою спостерігається *вибухова електронна*

*емісія*. Перепад температури викликає у металах появу електричного струму – *термо-ЕРС*, (ЕРС = електрорушійна сила).

Випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, внаслідок чого вони непрозорі і мають характерний металевий блиск. Площинно-поляризоване світло після відбиття від поверхні металів стає еліптично-поляризованим. Деякі метали, наприклад, золото (Au) у виді тонкої фольги, просвічуються.

Для використання металів у якості конструкційних матеріалів найважливіше значення має поєднання різних механічних властивостей – *пластичності і в'язкості* – зі *значною міцністю, твердістю і пружністю*. Такі властивості залежать не тільки від сполуки і чистоти металу, але і від досконалості його кристалічної решітки (від наявності дефектів), а також від інших особливостей структури, обумовлених попередньою термічною і механічною обробкою металу.

Механічні властивості металів визначаються наявністю дефектів, у першу чергу – дислокацій (див. розділ 1.2), тому що переміщення дислокацій по площинах кристалічної ґратки з найбільш щільною упаковкою є основним механізмом *пластичної деформації* металу. Взаємодія дислокацій з іншими дефектами збільшує опір пластичній деформації. У процесі деформації число дислокацій зростає, відповідно росте й опір деформації (деформаційне зміцнення, або наклеп). Напружений стан і наклеп після деформації ліквідуються методом відпалу. Зростання напруги у місцях «згущення» дислокацій викликає зародження тріщин – зародків руйнування метала. Найважливішою характеристикою механічних властивостей металів є модуль пружності (модуль Юнга) – механічна напруженість, яка відповідає одиничній механічній деформації.

## 4.2. Електропровідність металів

Основною властивістю будь-якої речовини стосовно електричного поля є перенесення електричного заряду – електропровідність, або здатність матеріалу проводити електричний струм під впливом постійної електричної напруги. Якщо речовина міститься в електричному полі з напруженістю  $E$ , В/м, то наявні у речовині вільні заряджені частинки – носії заряду – під дією сили  $F = qE$ , де  $q$  – заряд частинки, здобувають прискорення. У металах це заряд електрона:  $q = e$ . Прискорення зарядів

напрявлено у бік вектора  $E$  для носіїв, що мають позитивний заряд  $+q$  (наприклад, позитивні іони або електронні дірки), або в зворотному напрямку – для носіїв з негативним зарядом  $-q$ . Виниклий при цьому упорядкований у просторі рух електричних зарядів (на відміну від їх хаотичного теплового руху) являє собою електричний струм у речовині.

Для електронної провідності ( $q = e$ ), коли у речовині існують вільні носії заряду тільки одного виду, густина струму  $j$ , тобто електричний заряд, що протікає за одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної до вектора  $E$ , дорівнює:

$$j = Ne\nu, \quad (4.1)$$

де  $N [\text{м}^{-3}]$  – кількість вільних носіїв заряду (концентрація носіїв) в одиниці об'єму речовини;  $\nu [\text{м/с}]$  – середня швидкість *упорядкованого руху* носіїв, що виникає під дією електричного поля (дрейфова швидкість). Ця швидкість пропорційна напруженості поля  $E$ :

$$\nu = uE, \quad (4.2)$$

де  $u$  – коефіцієнт пропорційності, названий *рухливістю* носіїв заряду,  $[\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})]$ .

З урахуванням виразу (4.2), рівняння (4.1) можна подати у вигляді

$$j = \sigma E = E/\rho, \quad (4.3)$$

де  $\sigma [\text{См/м}] = Neu$  – питома електрична провідність;  $[\text{См}]$  – сименс – це одиниця виміру провідності у СІ);  $\rho [\text{Ом}\cdot\text{м}] = 1/\sigma$  – питомий електричний опір.

Рівняння (4.3) являє собою *диференціальну форму закону Ома*. Питому провідність  $\sigma$  (або питомий опір  $\rho$ ) визначає густину струму в речовині за заданої напруженості електричного поля, тобто кількісно характеризує явище електропровідності – *електричного перенесення заряду*.

Параметри  $\rho$  або  $\sigma$  визначають також розсіяння (втрати) електричної енергії в речовині. Відповідно до диференціальної форми закону Джоуля–Ленца густина утвореної теплової енергії  $p [\text{Вт/м}^3]$  (енергія, що перетворюється у теплоту за одиницю часу в одиниці об'єму речовини), дорівнює

$$p = E^2/\rho = \sigma E^2. \quad (4.4)$$

Від формул (4.3) і (4.4) можна перейти до формул для провідності  $G$ , опору  $R$  і потужності  $P$ , що розсіюється у тілі будь-яких розмірів і форми, виготовленому з відповідного матеріалу.

$$P = U^2 G = U^2 / R. \quad (4.5)$$

Для вимірювання питомого опору провідників  $\rho$  на практиці користуються позасистемними одиницями. Наприклад, одиницею питомого опору в СІ є [Ом·м]. Але, крім того, для вимірювання  $\rho$  провідникових матеріалів, крім одиниці СІ, часто використовують позасистемну одиницю [Ом·мм<sup>2</sup>/м], оскільки площу перетину провідника  $S$  вимірюють у квадратних міліметрах (мм<sup>2</sup>), а довжину провіднику  $l$  – у метрах (м):

$$1 \text{ Ом} \cdot \text{м} = 10^6 \text{ мкОм} \cdot \text{м} = 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2 / \text{м}.$$

Зручно виражати питомий опір провідників саме у позасистемній одиниці [мкОм·м], оскільки при цьому зберігаються звичні числові значення  $\rho$ . Діапазон значень  $\rho$  металевих провідників за нормальної температури 300 К становить від 0,016 мкОм·м для срібла і до 10 мкОм·м для деяких резистивних сплавів, тобто охоплює три порядки. Питома провідність  $\sigma$  провідників виражається в одиницях, обернених одиницям  $\rho$ .

**Температурна залежність провідності.** Електропровідність металів істотно змінюється зі зміною температури (рис. 4.1). Температурна залежність провідності за звичайних температур має вигляд  $\sigma(T) \sim T^{-1}$ , але за низьких температур ця залежність слабшає. У разі глибокого охолодження залежність  $\sigma(T)$  досягає насичення, рівень якого залежить від концентрації «статичних» дефектів структури. У металах з феромагнітними домішками  $\sigma(T)$  може навіть знижуватись під час охолодження у деякому інтервалі температур (ефект Кондо).

Для застосувань у електротехнічних та електронних приладах, крім високої провідності, важливо також те, що метал має високу електронну теплопровідність  $\lambda_e$  [Вт/(м·К)], (рис. 4.1). Теплопровідність металів зумовлюється саме наявністю високо-рухливих електронів, і тому вона пропорційна значенню провідності  $\sigma$ .

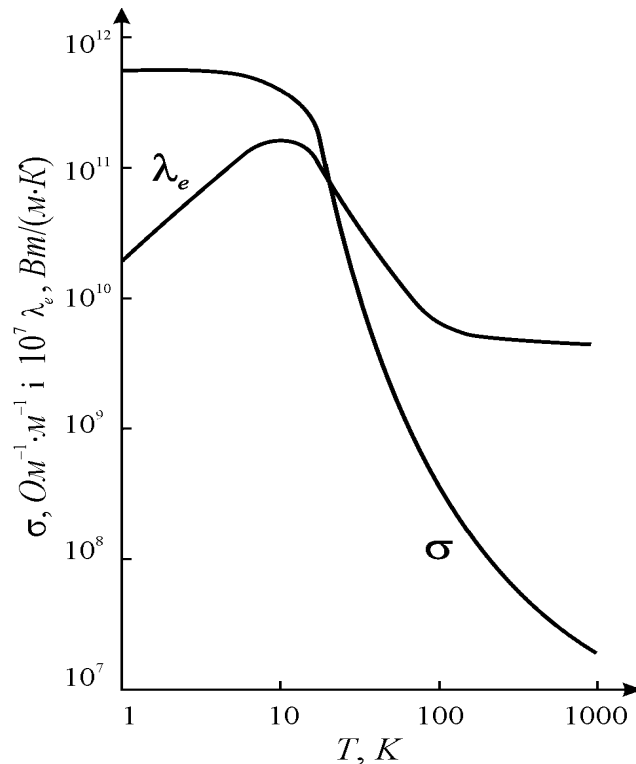


Рис. 4.1. Температурна залежність провідності  $\sigma$  та електронної теплопровідності  $\lambda_e$  на прикладі міді

Однаковість відношення  $\lambda_e/\sigma$  для різних металів називають законом Відемана–Франца. Оскільки значення  $\lambda_e$  майже не залежить від температури, а провідність  $\sigma(T) \sim T^{-1}$ , то й відношення  $(\lambda_e/\sigma T)$  мало залежить від температури. Це відношення має однакове значення для багатьох металів і називається числом Лоренца:  $L_0 = (\lambda_e/\sigma T)$ . Для більшості металів за температури 300 К  $L_0 \approx 2 \cdot 10^{-8} (\text{В/К})^2$ .

**Частотна залежність електропровідності.** Аж до оптичного діапазону електромагнітних хвиль електропровідність металів суттєво не змінюється з частотою, тому що електрони провідності мають дуже малу масу та інерцію. Завдяки високій електропровідності метали майже цілком відбивають електромагнітні хвилі: їх коефіцієнт відбиття  $R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \approx 1$ , де коефіцієнт заломлення  $n = (\epsilon\mu)^{1/2}$ .

Через малу інерцію легких і рухливих електронів віддзеркалення світла від металів зберігається до оптичного діапазону. Оскільки в діапазоні оптичних частот магнітна проникність  $\mu = 1$ , то повне відбиття ( $R \approx 1$ ) означає дуже велике значення  $\epsilon_{\text{еф}} \approx n^2$  – ефективної діелектричної проникності металу. Однак вже в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні

електромагнітного спектра *проявляється інерція* зв'язаного «ансамблю» електронів металу (*плазми*), і на частоті  $\omega_{pl}$  спостерігається плазмовий резонанс. Частота цього резонансу (розташованого біля  $10^{16}$  Гц) обернено пропорційна часу релаксації електронів у плазмі:  $\omega_{pl} = 1/\tau_{\text{рел.}}$ . У результаті в УФ діапазоні провідність металу швидко зменшується із підвищенням частоти (рис. 4.2), і метал поступово стає прозорим для жорстких електромагнітних хвиль (рентгенівський діапазон).

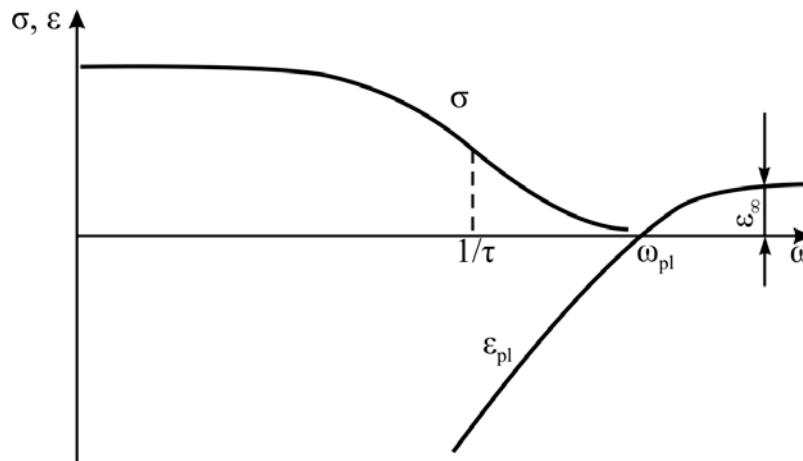


Рис. 4.2. Частотна залежність провідності  $\sigma$  та плазмового внеску в ефективну діелектричну проникність  $\epsilon_{pl}$  в околі плазмового резонансу в металах (знаходиться в ультрафіолетовій частині спектру електромагнітних хвиль)

**Механізм перенесення заряду.** Електрони переходять у вільний стан з валентних оболонок атомів металу, а іони утворюють найбільш енергетичну вигідну кристалічну решітку, причому концентрація вільних електронів у металах виявляється досить великою (число атомів в одиниці об'єму приблизно дорівнює  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). Електрони розглядаються як рухливі частинки, що практично не взаємодіють, практично не мають об'єму і пересуваються по кристалу хаотично.

Припущення про те, що електрони не взаємодіють один з одним, на перший погляд, суперечить існуванню кулонівського відштовхування між ними. Але слід взяти до уваги також і кулонівське тяжіння електронів до позитивно заряджених іонів решітки кристала. Облік спільної дії всієї періодичної структури кристала на вільні електрони, як показує квантово-механічний аналіз, робить це припущення більш обумовленим, хоча й показує його наближений характер. Електронний газ знаходиться у термодинамічній рівновазі з кристалічною решіткою, що встановлюється завдяки зіткненням рухомих електронів з іонами решітки. Електрони у металі завжди перебувають у русі, причому вони рухаються навіть за

найнижчих температур (близько абсолютного нуля). Рух електронів хаотичний і різні електрони рухаються з різними швидкостями. У металі більшість електронів рухаються з швидкістю фермі:  $v_F \sim 10^6$  м/с. Значення цієї швидкості можна визначити, дорівнявши кінетичну енергію електрона і енергію Фермі, скориставшись співвідношенням  $m_e v_F^2 / 2 = E_F$ .

В ідеальному металі з нескінченною провідністю електричне поле не може існувати. До реального металу можна прикласти лише дуже малу напруженість поля, інакше величезний електричний струм призведе до плавлення металу. За наявності зовнішнього електричного поля у металі тече струм, тобто рух електронів стає напрямленим – на хаотичний рух електронів накладається їх дрейф. Для розрахунку дрейфового струму потрібно оцінити *середню дрейфову швидкість*  $v_{др}$  електронів (швидкість їх хаотичного руху не залежить від поля). Оскільки густина струму  $j$  – це кількість електрики, що проходить за одну секунду через одиницю площі провідника, то, відповідно до цього є дійсним визначення:  $j = -n_e e v_{др}$ .

Якщо густина постійного струму досить велика, наприклад  $j = 1$  А/см<sup>2</sup>, то розрахунки свідчать, що середня швидкість дрейфового руху електронів  $v_{сер} \leq 10^{-3}$  см/с. Таким чином, напрямлений рух електронів у металах відбувається дуже повільно не тільки у порівнянні зі швидкістю їх хаотичного руху, але навіть за макроскопічних масштабів.

***Рухливість носіїв заряду.*** Між прикладеною до металу різницею потенціалів і тим струмом, який спричиняє дія поля, існує пряма пропорційність – закон Ома. Записаний у диференціальній формі, цей закон має вигляд

$$j = \sigma E. \quad (4.6)$$

Коефіцієнтом пропорційності між густиною струму  $j$  і напруженістю електричного поля  $E$  є питома провідність  $\sigma$  – густина струму в полі одиничної напруженості. Використовуючи вираз (4.6), можна встановити, що середня дрейфова швидкість  $v_{др}$  електронів у провіднику пропорційна діючій на них силі:

$$v_{др} = (\sigma / en_e) E = u E.$$

Величину  $u = \sigma / en_e$  – швидкість частинки, зумовлену впливом одиничної напруженості поля – називають *рухливістю*. Розмірність

рухливості  $u = v/E$  дорівнює у СІ  $[m^2/(c \cdot V)]$ ; але при цьому почасти губиться фізичний зміст рухливості. Якщо й далі поступитися фізичним змістом, то одиницю рухливості у системі СІ можна записати як  $[u] = [Tl^{-1}]$ , оскільки  $V \cdot c = Vb$  (вебер), а  $Vb/m^2 = Tl$  (тесла – це одиниця магнітної індукції в системі СІ). Інша можлива одиниця рухливості у СІ також буває незручною для інтерпретації:  $[u] = [A \cdot c^2 \cdot kg^{-1}]$ .

Навпаки, у системі одиниць Гаусса CGSE рухливість оцінюється одиницею  $[c/g]$  (секунда/грам), що є більш простою, і, отже, більш зрозумілою за фізичним змістом. Справді, рухливість характеризує лінійне збільшення швидкості  $v$   $[m/c]$  під впливом сили  $f$ :  $v = u \cdot f$ . Сила  $f = ma$  у СІ має розмірність  $[H] = \text{ньютон}$ , що виражається у системі Гаусса як  $1 H = 10^3 g \cdot 10^2 cm/c^2$ , то й рухливість  $u = v/f$  має просту і зрозумілу розмірність:  $[c/g]$ .

Саме рухливість характеризує *силу опору середовища*, через яку дрейфують електрони в електричному полі. Не будь цієї гальмівної сили, електрони у полі рухалися б із *прискоренням* (як у вакуумі), а не з *постійною* середньою швидкістю, як вони рухаються в кристалі. Таким чином, рухливість – це характеристика несвободи електронів у кристалі.

Аналогія протікання струму в провіднику з рідиною, що тече по трубі, свідчить про те, що електрони у провіднику рухаються з «тертям». Таким чином, є й причини, що гальмують рух електронів усередині металу. Аналізуємо ці причини. Рухливість  $u$  виражають через питому провідність  $\sigma$ , а провідність – через рухливість:

$$\sigma = n_e e u. \quad (4.8)$$

Потреба виражати одну й ту ж характеристику металу (провідність  $\sigma$ ) через дві інші ( $n_e$  й  $u$ ) зумовлена тим, що кожна з них визначає істотно різні *незалежні характеристики* металевого стану. Справді, кількість вільних електронів металу в одиниці об'єму  $n_e$  *не змінюється* з температурою, вона також мало залежить від стану зразка металу (монокристал або полікристал, дуже чистий зразок металу, або кристал з невеликою кількістю домішки). Навпаки, інший параметр – рухливість  $u$  – може змінюватися у сотні й тисячі разів зі зміною *тільки температури*. Крім того, очищення металу від домішок також у багато разів збільшують рухливість. Важливо відзначити, що обидві характеристики – і кількість



електронів в одиниці об'єму  $n_e$ , і рухливість  $u$  – допускають незалежне вимірювання.

**Ефект Холла.** Одним з найбільш загальноприйнятих методів вимірювання концентрації електронів  $n_e$  у провіднику є метод, у якому використовується ефект Холла – виникнення різниці потенціалів у пластині провідника (або напівпровідника), поміщеній у магнітне поле за умови, що по ній тече струм (рис. 4.3).

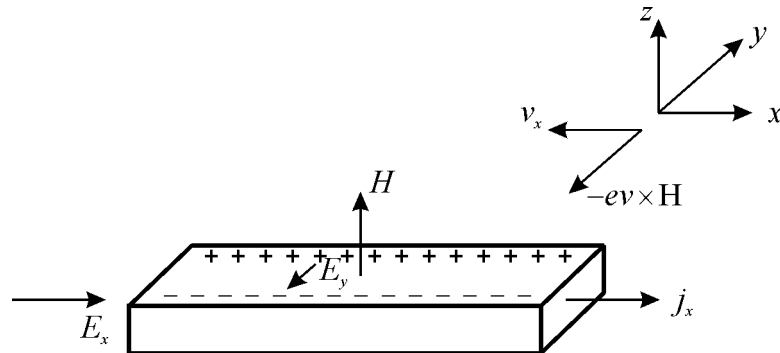


Рис. 4.3. Схема експерименту Холла.

Причина ефекту Холла полягає в тому, що з боку електричного і магнітного полів на електрон діє сила Лоренца

$$f_{\text{Лор}} = e (\mathbf{E} + [\mathbf{v} \mathbf{B}]), \quad (4.9)$$

під впливом якої електрон прагне рухатися у напрямку, перпендикулярному до векторів  $\mathbf{E}$  і  $\mathbf{B}$ . Оскільки у цьому напрямку провідник розімкнутий, то й перерозподіл зарядів призводить до появи гальмівної сили – напруженості поля у напрямку осі «у» (осі координат позначено на рис. 4.3).

Після перетворень дістаємо для у-компоненти полю:

$$E_y = (1/n_e e c) j. \quad (4.10)$$

Оскільки заряд електрона  $e$  і швидкість світла  $c$  відомі, а параметри  $j$  і  $H$  можна вимірювати безпосередньо, то формула (4.10) дозволяє визначити кількість електронів в одиниці об'єму провідника. Подібні вимірювання показують, що в металах – добрих провідниках – густина електронів досягає  $n_e \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Найбільша густина електронів спостерігається у берилії ( $n_e \sim 2,5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) і алюмінії ( $1,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ); найменша густина – у цезії ( $0,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) і рубідії ( $1,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). У металі, що має найвищу електропровідність – у сріблі  $n_e = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Відповідність густини електронів густині іонів підтверджують зроблені вище висновки: від кожного атома металу відірвався і вільно рухається по кристалу один (або декілька) електронів. Це ще один доказ відносної «вільності» електронів у металах, особливо якщо врахувати, що наведені дані про концентрацію електронів узгоджуються не тільки з електричними, але і з іншими вимірюваними (наприклад, значеннями електронної теплоємності).

Знаючи кількість електронів в одиниці об'єму, можна обчислити рухливість електронів у металі за формулою (4.8). Для міді, наприклад, рухливість  $u = 2 \cdot 10^{13}$  с/г за кімнатної температури (електрони міді – одна з найбільш у металах за нормальних умов). Якщо ж порівнювати цю рухливість з рухливістю електронів тієї ж міді, але за дуже низьких температур, то й ця рухливість виглядає малою: близько абсолютного нуля рухливість електронів у тисячі разів більша.

**Магнітоопір** (або магніторезистивний ефект) – це зміна *електричного опору* матеріалу в *магнітному полі*. У загальному випадку в разі зміни *магнітного поля* завжди спостерігається ефект деякої зміни електричного струму (за незмінної електричної напруги). Таким чином, всі речовини тією чи іншою мірою демонструють ефект магнітоопору. Однак слід зауважити, що у напівпровідниках відносна зміна опору в магнітному полі може бути у десятки разів більшою, ніж у металах.

Магнітоопір речовини залежить від орієнтації досліджуваного зразку відносно магнітного поля. Справа у тому, що магнітне поле не змінює проекції швидкості електронів на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лорентца *закручує їх траєкторії* у площині, перпендикулярній до магнітного поля. Це й пояснює, чому поперечне магнітне поле діє сильніше від поздовжнього.

Пояснити цей ефект можна, якщо розглянути траєкторії заряджених частинок у магнітному полі. Нехай крізь зразок уздовж осі  $x$  проходить струм  $j_x$  (рис. 4.3). Електрони мають теплову швидкість  $i$ , оскільки електронний газ є виродженим, то середня швидкість електронів дорівнює швидкості фермі (швидкості частинок на рівні Фермі), яка суттєво перевищує швидкість їх напрямленого руху (дрейфу). Без магнітного поля носії заряду рухаються *прямолінійно* між двома зіткненнями. Але у

зовнішньому магнітному полі  $H$  (перпендикулярному до електричного струму) траєкторія електронів буде являти собою ділянку *циклоїди* довжиною  $l$  (це й є довжина *вільного пробігу*). Тому за час вільного пробігу (час між двома зіткненнями) уздовж поля  $E$  електрон пройде шлях *менший, ніж  $l$* , а саме:  $l_x \approx l \cdot \cos\varphi$ . Це відповідає *зменшенню дрейфової швидкості  $i$* , відповідно, *зменшенню рухливості*, а отже *і електропровідності електронного газу, тобто опір має зростати*. Відносну різницю між опором за наявності магнітного поля й опором без магнітного поля називають *магнітоопором*. На основі *магніторезистивного ефекту* створюють датчики магнітного поля.

**Час і довжина вільного пробігу електронів.** Знаючи рухливість, можна оцінити дві дуже важливі характеристики електронів металу: *час і довжину* вільного пробігу електронів. Саме для цього й потрібно було виразити розмірність рухливості у системі CGSE: с/г. Звідси випливає, що час вільного пробігу  $\tau = m_e u$  (де  $m_e$  – маса електрона) має розмірність секунди. Величину  $\tau$  називають по-різному, однак найчастіше вживають терміни, узяті з різних галузей фізики: *стала часу* – із механіки; *час вільного пробігу* – із молекулярно-кінетичної теорії газів; *час релаксації* – із теорії розсіювання.

Аналіз руху частинки «з тертям» показує, що відразу, як тільки починає діяти зовнішня сила (у розглядуваному випадку це електричне поле), електрон починає рухатись із прискоренням, його швидкість зростає, але одночасно збільшується і сила «тертя», що пропорційна швидкості. Через час, який приблизно дорівнює  $\tau = m_e u$ , сила гальмування цілком компенсує зовнішню прискорювальну силу, і частинка рухається зі сталою швидкістю. Таким чином, *стала часу* характеризує час установлення стаціонарного режиму руху, тобто руху зі сталою швидкістю.

Стала часу для електронів, що рухаються у металі, має досить мале значення:  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$  с. У постійному електричному полі помітити період вільного руху електрона неможливо: після ввімкнення провідника в електричне коло негайно починає діяти закон Ома. Проте, незважаючи на надзвичайну малість сталої часу  $\tau$  електронів, період їх «вільного» руху все ж можна спостерігати, і навіть побічно виміряти величину  $\tau$ . Для цього

треба дослідити поведження металів у надвисокочастотних полях, як то було вже показано (див. рис. 4.2). З частотної залежності провідності – дисперсії провідності  $\sigma(\omega)$  – можна експериментально знайти  $\tau$  для різних металів.

З мікроскопічного погляду рух електронів «із тертям» можна уявити як чергування «польоту» під дією електричної сили, що прискорює електрон, і його «зіткнення», під час якого електрон частково або повністю віддає енергію, здобуту під дією сили. За такого підходу  $\tau$  – це середній час між двома зіткненнями, а з добутку цього часу і швидкості фермі  $v_F$  електронів можна оцінити *довжину вільного пробігу*  $\delta$  – середню відстань, що проходить електрон між зіткненнями:  $\tau v_F = \delta$ .

Щоб пояснити природу електричного опору провідників, треба визначити, чому електрон у кристалі має *кінцеву довжину* вільного пробігу і яке її числове значення. В ідеальному кристалі (у кристалі без дефектів), у якому кожен іон є нерухомим на своєму місці, електрон рухається зовсім безперешкодно, ігноруючи навколишні іони. Пришвидшуючись під впливом прикладеного поля, він збільшує свою енергію доти, доки не зіштовхнеться з межею зразку. Однак у реальному кристалі руху електрона перешкоджають *коливання іонів і статичні дефекти* структури. Із формули для провідності  $\sigma = n_e e u$  і визначення сталої часу  $\tau = m_e u$  випливає:

$$\sigma = n_e e \tau / m_e. \quad (4.11)$$

Якщо і чисельник, і знаменник цієї формули помножити на  $v_F$ , то вираз для питомої електропровідності набуде іншого вигляду:

$$\sigma = n_e e \delta / m_e v_F. \quad (4.12)$$

Оскільки добуток маси електрона  $m_e$  на фермієвську швидкість є фермієвський імпульс ( $p = m_e v_F$ ), то формулі (4.12) можна надати такого вигляду:

$$\sigma = n_e e \delta / p.$$

Як буде показано у наступному розділі 4.4, площа поверхні Фермі у простих випадках (лужні метали, мідь, срібло й ін.) являє собою сферу

радіуса  $p$  і дорівнює:  $S_F = 4\pi p^2$ . Тому формулу для провідності можна переписати так:

$$\sigma = e^2 S_F \delta / h^3, \quad (4.13)$$

де  $h^3$  – об'єм одного енергетичного стану у просторі імпульсів.

Значення цієї формули полягає у тім, що вона з очевидністю показує: перенос заряду в металі здійснюють електрони, *розташовані поблизу поверхні Фермі* – тільки вони можуть сприймати від електричного поля його енергію: безпосередньо над станами, у яких вони знаходяться, є дозволені стани, вільні від електронів. Формула (4.13) не зміниться, якщо врахувати складну динаміку електронів провідності, що рухаються в періодичному полі іонів кристалічної решітки, коли поверхня Фермі не сферична. При цьому, однак, не можна так просто виразити  $S_F$  через число електронів в одиниці об'єму  $n_e$ .

**Скін-ефект.** На високих і надвисоких частотах ( $10^8 \dots 10^{11}$  Гц) електромагнітне поле проникає у провідник на невелику глибину, і тим швидше загасає, чим вища частота, чим більші питома провідність і магнітна проникність. Наслідком є *нерівномірний розподіл густини струму* по перетину провідника – *поверхневий ефект* (або скін-ефект).

Глибиною проникнення  $\delta_{skin}$  називають таку відстань углиб провідника, за якої амплітуда хвилі зменшується у  $e$  раз. З рівнянь Максвелла для глибини проникнення можна отримати такий вираз:

$$\delta_{skin} = (2/\omega \sigma \mu \mu_0)^{1/2}, \quad (4.14)$$

де  $\omega$  – колова частота;  $\sigma$  – питома провідність;  $\mu$  – відносна магнітна проникність провідника. Відносна магнітна проникність для більшості добре провідних металів близька до одиниці. Але у феромагнітних матеріалах, де значення  $\mu \sim 10^3$ , глибина проникнення значно менша. Мінімальна глибина проникнення полю ( $\delta_{skin} \rightarrow 0$ ) спостерігається у *надпровідниках*, в яких  $\sigma \rightarrow \infty$ .

У радіотехніці і особливо в техніці надвисоких частот (НВЧ) використовують поняття про *опір квадрата поверхні* провідника  $R_s$  [Ом],

$$R_s = 1/\sigma \delta_{skin}. \quad (4.15)$$

Справа у тому, що всередині хвильоводу (лінії передавання сигналу) надвисокочастотні коливання поширюються як електричні так і магнітні поля. Вони поширюються у діелектричному просторі між стінками. Якщо стінки хвильоводів були б виконані з ідеальних провідників ( $\sigma = \infty$ ), то НВЧ сигнали взагалі не проникали б у стінки провідника хвильоводу: близький до цього випадок реалізується на практиці зі застосуванням *надпровідних* матеріалів.

У звичайних випадках стінки хвильоводу не є ідеальними провідниками, і тому мікрохвильові поля, хоча і слабо, але проникають у металеві стінки. Глибина проникнення, як видно з формули (4.14), залежить як від частоти мікрохвильових коливань, так і від провідності металу, з якого виготовлені провідники лінії передавання (стінки хвильоводу). Наприклад, для міді за частоти 10 ГГц глибина проникнення становить усього 0,5 мкм. Звідси випливає, що якість саме поверхні провідників значно впливає на добротність лінії передавання сигналу. Недосконала поверхня призводить до втрат – помітного загасання сигналу, що поширюється по хвильоводу НВЧ. Для адекватного перенесення потужності мікрохвильових коливань необхідно, щоб стінки ліній передавання сигналу мали товщину, яка дорівнює приблизно 10 скін-шарам, що за частоти 10 ГГц становлять менше за 10 мкм.

Таким чином, головною причиною втрат НВЧ енергії за рахунок скін-ефекту є недостатньо велика електропровідність металу. У разі надпровідності скін-ефекту не виникає.

***Кріопровідність металів.*** Високе значення електропровідності металу є сприятливим чинником для зниження загасання хвиль у хвильоводах і розширення частоти їх застосування у діапазоні міліметрових хвиль, а також для збільшення добротності резонансних структур НВЧ.

У разі низьких температур (див. рис. 4.1) провідність металів істотно зростає. Більш того, багато металів (їх близько 50) за досить низьких температур стають надпровідниками. Провідність надпровідників нижче за деяку критичну температуру  $T_k > 0$  (температура фазового переходу) стає нескінченною ( $\sigma = \infty$ ), тобто нижче від цієї температури електричний опір на низькій частоті дорівнює нулю ( $\rho = 0$ ). Одночасно в нуль перетворюється і

відносна магнітна проникність надпровідника:  $\mu = 0$ . Явище надпровідності використовують у кріогенній (охолоджуваній) електроніці.

Але, крім надпровідності, успішно використовують і ще одно явище – *кріопровідності*, тобто досягнення *дуже малого опору* деякими металами за кріогенних температур (77...4 K). Цей опір  $\rho$  може бути у сотні й тисячі разів меншим, ніж  $\rho$  за нормальної температури. Метали з особливо сприятливими характеристиками, які використовують у діапазоні кріогенних температур, називають кріопровідниками (або гіперпровідниками). З фізичного погляду явище кріопровідності не подібне до явища надпровідності. Застосування кріопровідників у металевих резонаторах НВЧ та інших мікрохвильових приладах істотно підвищує їх робочі параметри.

Якщо не зважати на надпровідність, то за гелієвої температури найменший опір має алюміній. Порівняно дешеві алюміній та мідь можуть працювати як хороші провідники у разі охолодження гелієм (4 K) або рідким воднем (20 K). Але за *гелієвою* температурою перевагу над Ag і Cu має кріопровідник алюміній: провідність Al при 4 K найвища серед не надпровідників. У разі використання кріопровідності за *азотної* температури значні переваги має *берилій*. Цей метал і його сполуки токсичні; але Be, охолоджений рідким азотом (77 K), має найменше серед усіх металів значення  $\rho$ , причому використання рідкого азоту значно простіше і дешевше, ніж робота з рідким воднем або гелієм.

Шкідливий вплив домішок та механічних пошкоджень у процесі оброблення металу (наклепу) в умовах кріогенних температур позначається на електропровідності металу набагато відчутніше, ніж за нормальної температури. Тому й метал кріопровіднику має бути добре очищеним і не мати наклепу (бути у відпаленому стані).

### 4.3. Теплові властивості металів

Відповідно до класичної електронної теорії металів твердий провідник зображають у вигляді системи, що складається з вузлів кристалічної іонної решітки, всередині якої міститься електронний газ, що складається з колективізованих (вільних) електронів. У колективізований

стан від кожного атома металу відокремлюється один або кілька електронів.

Уявляючи метал як систему, у якій позитивні іони утворюють стійкі решітки за допомогою мобільних електронів між ними, можна пояснити природу майже всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, значної теплопровідності та великої питомої електричної провідності. У металах, як у твердому, так і в рідкому стані, є велика кількість вільних електронів (електронів провідності), що є носіями заряду під час проходження крізь метал електричного струму. Вже відмічалось, що концентрація електронів провідності у металах складає  $n_e = 10^{22} \dots 10^{23} \text{ см}^{-3}$ .

**Теплопровідність металів.** Теплота передається через метал здебільшого тими ж самими вільними електронами, що визначають і електропровідність металу. Теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об'єму металу дуже велика. Тому зазвичай значення коефіцієнта електронної теплопровідності  $\lambda_{\text{ел}}$  металів набагато більше, ніж фононна теплопровідність  $\lambda_{\text{фон}}$  діелектриків.

Очевидно, що за інших рівних умов, чим більша питома електрична провідність  $\sigma$  металу, тим більший його коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$ . З підвищенням температури, коли рухливість електронів у металі і, відповідно, його питома провідність  $\sigma$  зменшуються, відношення коефіцієнта теплопровідності металу до його питомої електричної провідності  $\lambda/\sigma$  має зростати. Математично це виражається законом Відемана–Франца–Лоренца:

$$\lambda/\sigma = L_o T,$$

де  $T$  – абсолютна температура;  $L_o$  – число Лоренца, яке дорівнює:

$$L_o = (\pi^2/3) (k_B/e)^2. \quad (4.16)$$

Підставляючи у формулу (4.16) значення постійної Больцмана  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  і заряду електрона  $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ , маємо для числа Лоренца значення  $L_o = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ .

Закон Відемана–Франца–Лоренца для більшості металів добре підтверджується за температур, близьких до нормальної температури, або трохи підвищених. Наприклад, для міді за нормальної температури, підставляючи у формулу (4.1)  $\sigma = 57 \cdot 10^6 \text{ См/м}$  і  $\lambda = 390 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ , дістаємо



за температури  $T = 293 \text{ K}$  параметр  $L_0 = 2,54 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ , що досить близький до теоретичного значення. За нормальної температури для алюмінію  $L_0 = 2,1 \cdot 10^{-8}$ , для свинцю й олова  $2,5 \cdot 10^{-8}$ , для заліза  $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ .

Однак у діапазоні низьких температур коефіцієнт Лоренца у рівнянні (4.8) вже не залишається незмінним: так, для міді з охолодженням він проходить через мінімум, але з наближенням до абсолютного нуля знову стає близьким до теоретичного значення  $L_0$ .

**Теплоємність металів.** Метали, незважаючи на велику і майже не залежну від температури електронну теплопровідність, за звичайних умов ( $T \sim 300 \text{ K}$ ) мають *дуже малу* електронну питому електронну теплоємність  $C_{\text{ел}}$ .

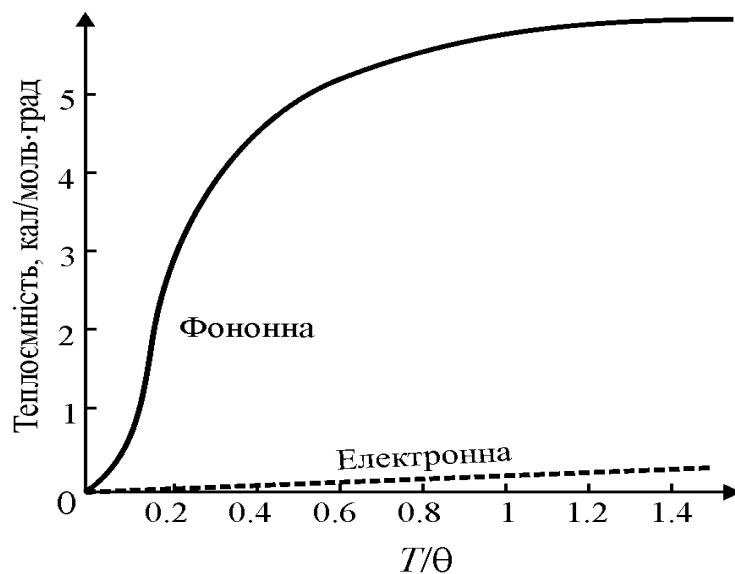


Рис. 4.3. Температурна залежність теплоємності металу: електронна змінюється з температурою лінійно, а фононна за низьких температур знижується відповідно  $T^3$

Цю особливість металів також необхідно враховувати у розрахунках динамічних властивостей приладів електроніки підвищеної потужності. Теплоємність металу визначається коливаннями його кристалічної решітки – фононами. Проте електронний внесок у теплоємність металів зростає пропорційно абсолютній температурі:  $C_{\text{ел}} = \xi T$ . Теплоємність електронного газу металів стає істотною як за *дуже низьких* (кріогенних) температур (коли фононний внесок у теплоємність швидко стає дуже малим), а також і за дуже високих температур.

**Термоелектрорушійна сила.** У разі з'єднання двох різних металів (або напівпровідників) між ними виникає контактна різниця потенціалів, зумовлена різницею значень роботи виходу електронів і значень концентрації вільних електронів дотичних металів.

Якщо температури точок дотику двох металів різні (температури «спаїв», як часто говорять, маючи на увазі застосування розглянутого явища у термопарах), то сума різниць потенціалів у замкнутому колі з цих металів дорівнює нулю. Якщо ж один зі спаїв металів А і В має температуру  $T_1$ , а другий  $T_2$ , причому  $T_1 \neq T_2$ , то між спаями виникає термо-ЕРС:

$$U = (k_B/e)(T_1 - T_2) \ln(n_A/n_B),$$

де  $n_A$  і  $n_B$  – концентрація вільних електронів у металах А і В відповідно;  $k_B$  і  $e$  – постійна Больцмана і заряд електрона. Цю формулу можна записати у вигляді  $U = \alpha(T_1 - T_2)$ , де  $\alpha$  – сталий для пари провідників коефіцієнт, названий коефіцієнтом термо-ЕРС). Таким чином, термо-ЕРС має бути пропорційною різниці температур спаїв (рис. 4.4).

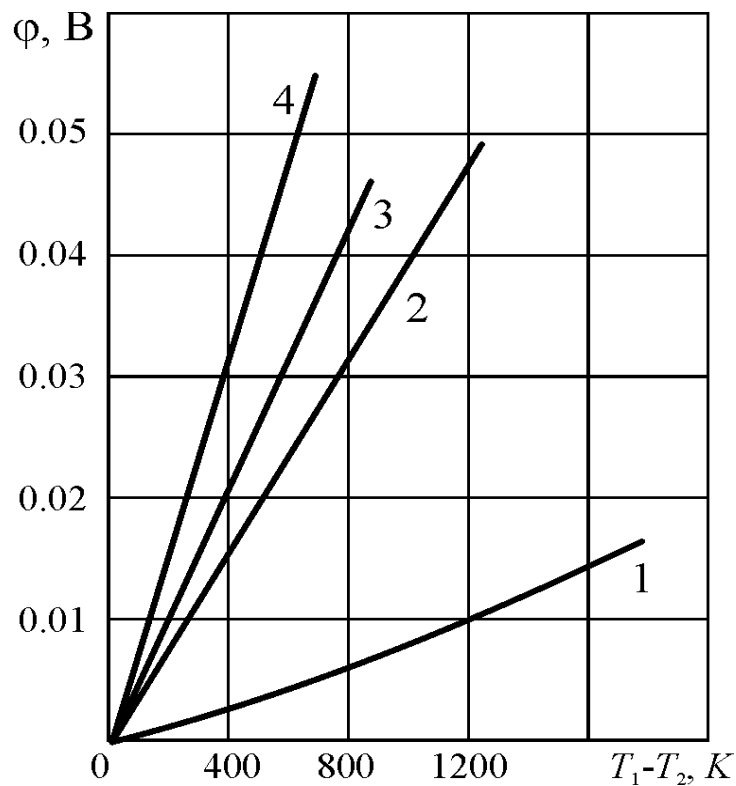


Рис. 4.4. Залежності термо-ЕРС потенціалу  $\phi$  від різниці температур спаїв для термопар: 1 – платинородій-платина; 2 – хромель-алюмель; 3 – мідь-копель; 4 – хромель-копель

Термопари, складені з двох різних металів або сплавів, широко використовують для вимірювання температур. У термопарах застосовують провідники, що мають великий і стабільний коефіцієнт термо-ЕРС. Навпаки, у вимірювальних приладах і еталонних резисторах необхідно застосовувати провідникові метали і сплави з можливо меншим коефіцієнтом термо-ЕРС, щоб уникнути появи у вимірювальних схемах паразитних термо-ЕРС, що могли б спричинити похибки під час точних вимірювань.

**Коефіцієнт термічного лінійного розширення провідників** визначається

$$TK_l = l^{-1} dl/dT,$$

де  $l$  – довільний лінійний розмір виробу з матеріалу. Цей коефіцієнт необхідно знати з погляду сумісної роботи різних сполучених матеріалів у тій або іншій конструкції. Нехтування цим знанням може призвести до розтріскування, або порушення вакуум-щільної сполуки металів зі стеклами, керамікою й іншими матеріалами у разі зміни температури і т.ін. Знання  $TK_l$  необхідне також для розрахунку температурного коефіцієнта електричного опору проводу

$$TK = TK_p - TK_l. \quad (4.17)$$

Для чистих металів зазвичай  $TK_l < TK_p$ , тобто для них можна вважати приблизно  $TK_R = TK_p$ . Однак для сплавів, що мають малий  $TK_p$ , формула (4.17) має практичне значення. Значення  $TK_l$  твердих металів зростає із підвищенням температури і наближенням до температури плавлення. Тому за нормальної температури легкоплавкі метали зазвичай мають порівняно високі, а тугоплавкі метали порівняно низькі значення  $TK_l$ .

Унаслідок деформації металів значно змінюється їх електричний опір. Це явище використовують у **тензометрії**. Тензометричні сплави застосовують для датчиків деформації під дією механічних зусиль (зазвичай розтягання) різних конструкцій. Дія таких датчиків ґрунтується на зміні опору під час розтягання тензометричного елемента. Коефіцієнт тензочутливості визначають з виразу  $K_p = (\Delta R/R):(\Delta l/l)$ , де  $\Delta R/R$  – зміна опору  $R$  унаслідок деформації  $\Delta l$  елемента довжиною  $l$ . У більшості випадків  $K_p = 1,6 \dots 2,2$ , винятком є нікель, коефіцієнт якого  $K_p = 10$ .

Основним матеріалом для тензOMETричних датчиків, що працюють за порівняно невисоких температур, є константан. Для високотемпературних датчиків застосовують сплави системи Fe – Cr – Ni.

**Механічні властивості провідників** характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами. Механічні властивості металевих провідників великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення, наявності домішок і т. ін. Відпал призводить до істотного зменшення міцності але до збільшення відносного подовження.

#### **4.4. Електронні властивості металів, поверхня Фермі**

**Класична електронна теорія металів (теорія Друде).** Висока електропровідність і теплопровідність металів, а також характерний металевий блиск свідчать про те, що електрони у металі поведуться як вільні. До такого ж висновку приводить аналіз закону Ома: якою б малою не була напруга на ділянці металевого провідника, вона завжди викликає струм, сила якого пропорційна напрузі, причому коефіцієнт пропорційності  $1/R$  такий самий, як і для великих значень струму і напруги. Якби електрони у металі були зв'язані з конкретними іонами, розміщеними у вузлах кристалічної решітки, то спостерігалось б деяке граничне значення напруженості електричного поля, з якого й починав би виконуватися «звичайний» закон Ома. Інакше кажучи, за малої напруженості електричного поля електропровідність провідника була б меншою, ніж за великої. Те, що таке явище зазвичай не спостерігається, свідчить на користь моделі вільних електронів.

Проводилися дослідження із визначення відношення заряду до маси носіїв заряду в металах. У цих експериментах котушки з металевого дроту (мідного, алюмінієвого і срібного) приводилися у швидке обертання, а потім різко гальмувалися. Вільні носії заряду за цих умов мали б рухатися по інерції. Дійсно, під час гальмування котушок реєструється електричний струм; відповідний розрахунок дає для відношення  $e/m_e$  значення, близьке до відношення заряду до маси вільних електронів ( $1,76 \cdot 10^{11}$  Кл/кг). Таким чином, прямі експериментальні дані підтверджують припущення про те, що електричний струм у металах зумовлений напрямленим упорядкованим рухом вільних електронів під дією зовнішнього електричного поля.

Твердий провідник вважається системою, що складається з вузлів кристалічної іонної решітки, усередині якої міститься електронний газ з усупільнених (вільних) електронів. У вільний стан від кожного атома металу переходить від одного до кількох електронів. До електронного газу можна застосовувати закони статистики звичайних газів.

Під час вивчення хаотичного руху електронів, напрямленого під дією сили електричного поля, з теорії Друде може бути виведений закон Ома. У разі зіткнень електронів з вузлами кристалічної ґратки енергія, нагромаджена під час прискорення електронів в електричному полі, передається іонній основі провідника, унаслідок чого він нагрівається (закон Джоуля–Ленца).

Таким чином, класична електронна теорія металів дає змогу аналітично описати і пояснити отримані експериментально основні закони електропровідності та втрат електричної енергії в металах. Виявилось можливим також пояснити й зв'язок між електропровідністю і теплопровідністю металів. Крім того, деякі експерименти підтвердили гіпотезу про електронний газ у металах, а саме те, що внаслідок скривлення траєкторії електронів у металевій пластинці, поміщеній у поперечне магнітне поле, виникає поперечна електрорушійна сила і змінюється електричний опір провідника.

Отже, від інших твердих тіл метали відрізняються тим, що в них є вільні електрони, які не «прив'язані» до атомів, а рухаються по всьому металу. З вільними електронами пов'язані не тільки електричні властивості металів, але й інші властивості, наприклад, *пластичність*. Припустивши, що електрони металу – класичний газ, Друде запропонував модель металу у вигляді «ємності», що містить «газ» вільно циркулюючих електронів, і вивів формули для високочастотної електропровідності  $\sigma(\omega)$  та електронної теплопровідності  $\lambda_e$ . У сучасних позначеннях:

$$\sigma = \sigma_0 / (1 - i\omega\tau); \quad \sigma = ne^2\tau/m; \quad \lambda_e = L_o\sigma_0,$$

де  $n$  – кількість електронів у  $1 \text{ см}^3$ ;  $\omega = 2\pi\nu$  – частота електричного поля;  $\sigma_0$  – провідність на низькій частоті;  $\tau$  – час вільного пробігу електронів;  $L_o$  – універсальна постійна (число Лоренца);  $T$  – температура. Частотну залежність  $\sigma$  було показано на рис. 4.2, а закон Відемана–Франца, з якого випливає число Лоренца, буде ще розглянуто у підрозділі 4.3.

Таким чином, уявляючи метал як систему, в якій позитивні іони скріплюються за допомогою вільно мобільних електронів, легко зрозуміти природу всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, високих значень теплопровідності й електропровідності.

Однак виявляються і *суперечності* деяких висновків теорії Друде з експериментальними даними. Вони полягають у розбіжності температурної залежності питомого опору, що спостерігається в експерименті і теорії; особливо у невідповідності теоретично отриманих значень теплоємності металів експериментальним даним. Теплоємність металів, що спостерігається експериментально, значно менша від теоретичної залежності Друде: вона така, начебто електронний газ майже не поглинає теплоти під час нагрівання металевого провідника. Ці суперечності можна подолати, розглядаючи деякі положення з позицій *квантової механіки*.

Таким чином, модель вільних електронів виявилася неспроможною щодо деяких теоретичних очікувань, особливо щодо теплоємності електронного газу, тобто кількості енергії, необхідної для того, щоб підвищити температуру газу. Експеримент показав, що енергії потрібно значно менше, ніж згідно з теоретичними очікуваннями. Головний недолік моделі Друде полягає у припущенні, що електрони у металі вільні так само, як і молекули ідеального газу.

***Квантовий розподіл в електронному газі металу.*** На відміну від класичної електронної теорії у квантовій механіці показано, що електронний газ у металах за звичайних температур перебуває у стані *виродження*. У такому стані енергія електронного газу майже не залежить від температури, тобто тепловий рух майже не змінює енергії електронів. Тому й на нагрівання електронного газу теплота майже не витрачається, що і виявляється під час вимірювання теплоємності металів. Стану, аналогічного звичайним газам, електронний газ набув би за температури кілька тисяч градусів (коли всі метали були б уже розплавлені).

Квантова теорія електронного газу в металі допомагає пояснити всі їх електричні та теплові властивості. Зокрема, в моделі Друде не пояснюється низька теплоємність електронного газу. Справа у тому, що у процесі нагрівання металу електрони, розташовані на низьких рівнях

енергії, не можуть збільшити свою швидкість, так як розташовані вище їх рівні вже зайняті. Зайняті і вільні енергетичні рівні у металі поділені на рівні Фермі. Таким чином, тільки електрони, розташовані поблизу рівня Фермі, можуть бути термічно (або електрично) збуджені – тільки вони й можуть піднятися до незаповнених станів, які розташовані трохи вище рівня Фермі.

Квантовий розподіл в електронному газі по швидкостях істотно відрізняється від *класичного* розподілу молекул по швидкостях у звичайному газі, що описується функцією Максвелла–Больцмана, рис. 4.6, *а*. Як відомо, класичний розподіл молекулярних швидкостей в ідеальному газі значно змінюється з температурою: за низьких температур максимум розподілу більш вузький, чим за високих температур, а із ростом температури цей максимум зміщується у бік великих швидкостей.

Навпаки, у разі квантового розподілу електронного газу в металах щільність станів за температури абсолютного нуля (пунктирна крива, рис. 4.6, *б*) мало відрізняється від розподілу за кімнатної температури (суцільна крива).

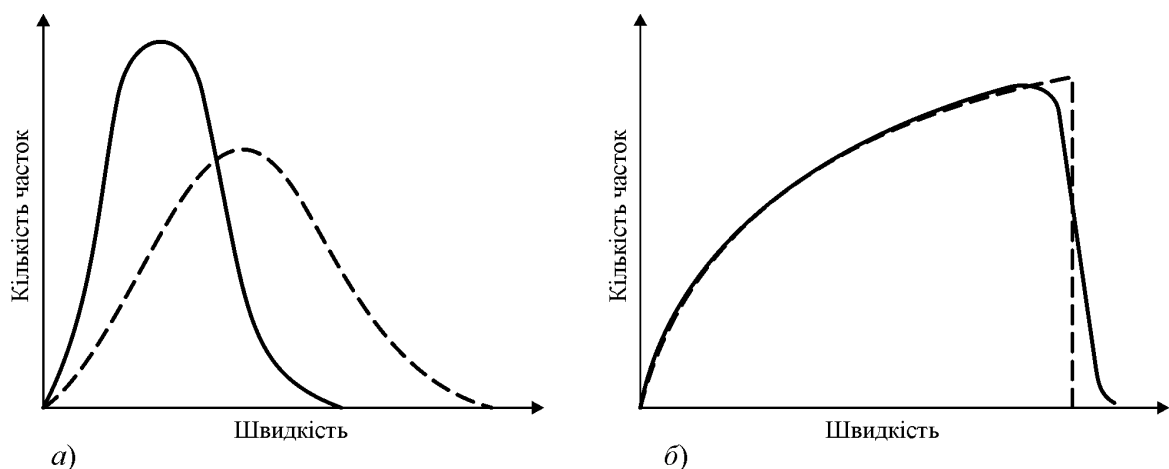


Рис. 4.6. Порівняння класичного розподілу Максвелла-Больцмана швидкості молекул газу (*а*) і розподіл квантової Фермі-Дірака швидкості електронного газу (*б*)

Однак для вивчення електричних і теплових властивостей металів використовується розподіл не по швидкостях, а по енергіях.

**Енергетичний рівень Фермі.** У курсі «Статистична фізика» детально розглядається квантова статистика електронів, у тому числі і в металах. У підручнику лише нагадаємо, що для опису багатьох електрофізичних явищ у металах (і особливо в напівпровідниках) важливу роль має саме енергетичний рівень Фермі.

Для визначення числа вільних носіїв зарядові у металі або напівпровіднику необхідно знайти число енергетичних рівнів (станів) у зоні провідності, фактично зайнятих електронами, і число вільних рівнів енергії (станів) у валентній зоні. Залежна від температури і енергії імовірність  $w(T, E)$  перебування електрона на даному енергетичному рівні  $E$  визначається функцією розподілу Фермі–Дірака

$$w(T, E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1},$$

де  $k_B$  – постійна Больцмана,  $T$  – абсолютна температура, а енергія  $E_F$  є рівнем Фермі. З приведеної формули видно, що функція розподілу для рівня  $E = E_F$  при  $T \neq 0$  дорівнює  $w = 1/2$ . Таким чином, рівень Фермі – це такий енергетичний рівень, імовірність заповнення якого за температури, відмінної від абсолютного нуля, дорівнює  $1/2$ .

За температури  $T = 0$  К:

- для енергій, що лежать *нижче* рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює одиниці ( $w = 1$ ), тому що  $E < E_F$  і  $\exp[(E - E_F)/k_B T] \rightarrow 0$ . Це означає, що всі рівні, які лежать нижче рівня Фермі, за температури абсолютного нуля зайняті електронами;

- для енергій, що лежать *вище* рівня Фермі, функція розподілу Фермі–Дірака дорівнює нулеві ( $w = 0$ ), тому що  $E > E_F$  і за температури  $T \rightarrow 0$  значення  $\exp[(E - E_F)/k_B T] \rightarrow \infty$ , і тому ймовірність  $w(T, E) \rightarrow 0$ , тобто у разі температури абсолютного нуля всі рівні, що лежать вище рівня Фермі, вільні.

У металах в умовах  $T = 0$  рівень Фермі *поділяє зону провідності навпіл* – на заповнену частину зони і на порожню частину зони, без яких-небудь енергетичних щілин між цими частинами.

Рисунок 4.7 наочно демонструє, наскільки класична статистика Максвела–Больцмана відрізняється від статистики Фермі–Дірака. Однак ця статистика використовується лише тоді, коли потрібно враховувати квантові ефекти, причому частинки (у даному випадку – електрони) не розрізняються одна від одної.

Квантові ефекти виявляються у тому разі, коли концентрація часток  $n$  більша за квантову концентрацію  $n_q$ , за якої відстань між частками близька до довжини хвилі де Бройля, тобто коли хвилові функції часток доторкаються, але не перекриваються. Саме ця ситуація й відповідає металам. Унаслідок електростатичного відштовхування вільні електрони в металі ніколи не підходять близько друг до друга: кожен електрон як би



оточений вільною порожниною, у яку інший електрон не може ввійти. Але ця порожнина частково заповнюється позитивним зарядом кристалічної ґратки, так що цей заряд екранує даний електрон від всіх інших. Таким чином, завдяки електричній силі відштовхування електрони, рухаючись всередині металу, рідко зіштовхуються між собою.

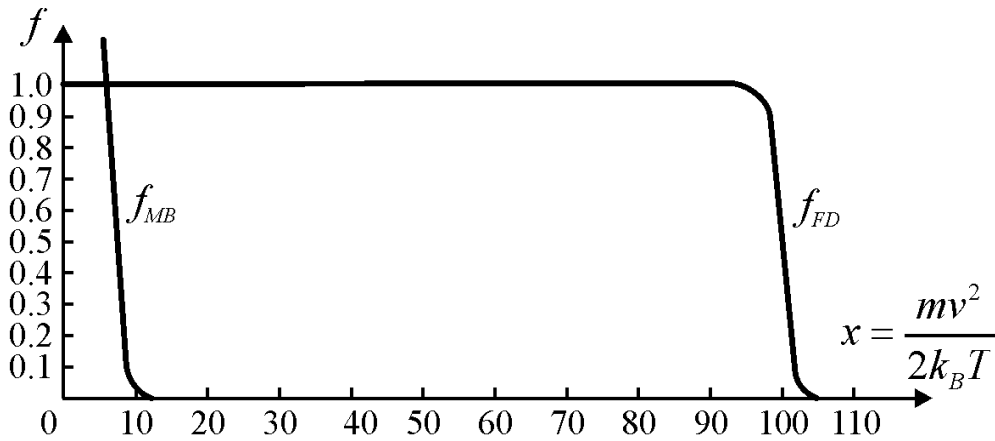


Рис. 4.7. Порівняння розподілу Максвелла–Больцмана  $f_{MB}$  і Фермі–Дірака  $f_{FD}$  в околі кімнатної температури

Квантова концентрація  $n_q$  залежить від температури. Статистика Фермі–Дірака звичайно застосовується за низьких температурах, але для металів й кімнатна («нормальна») температура вже є «низькою» тому що енергія Фермі в металах велика. Як видно з рис. 4.8, функція Фермі при 300 К для метала змінюється тільки у вузькому околі біля енергії Фермі. Ця температура з енергією  $\sim 0,03$  еВ для металів виглядає низькою, тому що енергія Фермі в металах дуже велика ( $E_F \sim 5 \dots 10$  еВ). На відміну від ідеального газу, де додаткова енергія поглинається всіма молекулами, у металі поглинене тепло передається тільки відносно малому числу електронів поблизу фермі-поверхні. От чому для підняття температури електронного газу потрібно набагато менше тепла.

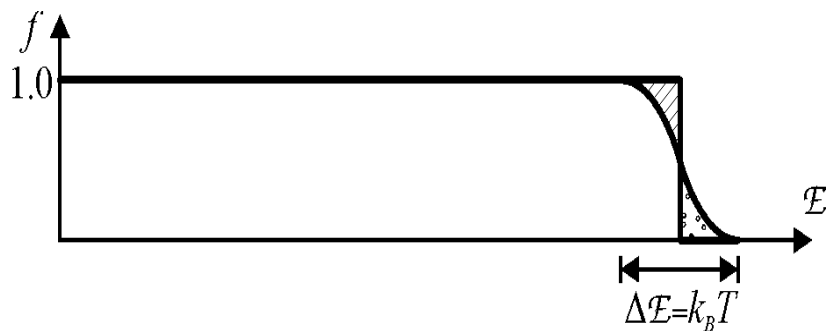


Рис. 4.8. Функція Фермі металів в околі 300 К; у заштрихованій ділянці (термічного збудження) частина електронів переходить на рівні, вищі за рівень Фермі

**Поверхня Фермі.** Згідно квантової статистики, газ електронів не може мати більше двох електронів з однаковими квантовими параметрами. Електрони займають всі дозволені стани імпульсів нижче рівня Фермі. Поверхня Фермі (рис. 4.9) показує у просторі імпульсів межу між зайнятими і незайнятими станами електронного газу за температури абсолютного нуля. Тому ця поверхня у  $p$ -просторі відокремлює рівні, окуповані електронами, від порожніх рівнів та відповідає енергії Фермі  $E_F$ :

$$E_s(p) = E_F,$$

де  $E_s(p)$  – закон дисперсії електронів провідності;  $s$  – номер енергетичної зони.

Іноді для представлення поверхні Фермі у  $p$ -просторі можна обмежитись тільки першою зоною Бріллюена, розташованою на кінцях векторів  $p$ , в якому описуються всі нееквівалентні стани. Якщо Фермі-поверхню можна повністю розмістити в одній комірці  $p$ -простору, то ця поверхня є закритою, рис. 4.9, *а*. Якщо поверхня Фермі перетинає кордон комірки у  $p$ -просторі, то вона називається відкритою, рис. 4.9, *б*.

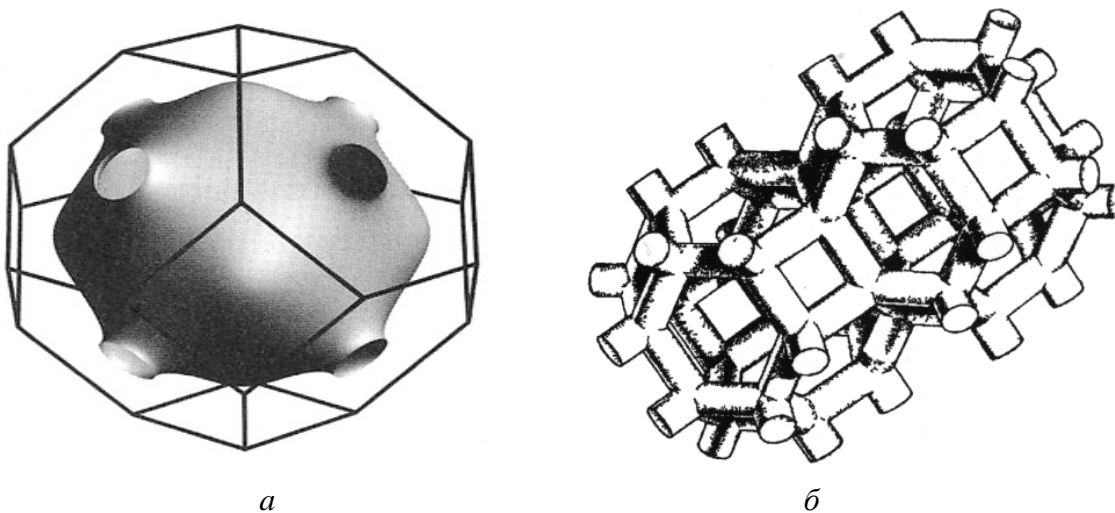


Рис. 4.9. Закрита (*а*) та відкрита (*б*) поверхні Фермі для міді та свинцю, відповідно

Оскільки всі стани всередині сфери Фермі заповнені, то й відгук металу на дію електричних і магнітних полів або температурного градієнта визначається формою поверхні Фермі. Наприклад, електричний струм у зовнішньому полі  $E$  може бути зумовлений тільки зміною станів, що розміщені поблизу енергії Фермі. Поверхня Фермі являє собою сферу з радіусом  $p_F = (2mE_F)^{1/2}\hbar^{-1}$ , який визначається концентрацією валентних електронів.

Таким чином, поверхня Фермі є абстрактним кордоном у зворотному просторі, що корисне для прогнозування теплових, електричних, магнітних і оптичних властивостей металів. Форма поверхні Фермі походить як від періодичності і симетрії кристалічної решітки, так і від заповнення електронних енергетичних зон. Існування поверхні Фермі є прямим наслідком принципу «заборони» Паулі, що дозволяє існування максимально одного електрона на квантовому стані. Більшість електронів розташовані всередині поверхні Фермі, і лише деякі з них можуть бути зовні (у смузі  $k_B T$ , рис. 4.8).

*Зауваження щодо зонної теорії металів.* Зонну теорію було розглянуто вище (у підрозділі 3.5). Встановлено, що електрон має одночасно властивості як частинки, так і хвилі, причому в разі тісного розташування іонів у решітці хвильові властивості електрона обов'язково виявляють себе. Застосування одноелектронної зонної теорії з «блжівськими» хвильовими функціями добре справджується для металів із  $s$ - і  $p$ -електронами, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Але для металів з  $d$ - і  $f$ -орбіталями застосовувати зонну теорію потрібно обережно. У цих металах і сплавах електрони провідності можуть мати *підвищену ефективну масу*, та й інші фізичні властивості таких кристалів стають специфічними.

У кристалах довжина хвилі електрона залежить від його імпульсу: для зручності розрахунків використовується не довжина хвилі  $\lambda$ , а хвильове число  $k$ , що дорівнює кількості хвиль, які укладаються на деякій відстані, і виражається формулою  $k = 2\pi/\lambda$ . Очевидно, що хвильове число електрона *прямо пропорційне* його швидкості. Рух електрона можна досить точно описати, урахувавши зв'язок між хвильовим числом електрона і його енергією; крива цієї залежності схожа на залежність енергії від швидкості. Тому частіше говорять про *фермі-поверхні* у просторі хвильових чисел.

Детальніше зони у металах були розглянуті у підрозділі 3.6, де наведено конкретні приклади: енергетичні спектри одного із самих «простих» за електронною структурою металів – натрію (рис. 3.23), а також досліджено зонну структуру для найпоширенішого провідника – міді (рис. 3.24). Скривлення поверхні Фермі під впливом кристалічної решітки змінює густину дозволених станів поблизу неї, а це впливає на

електричні, теплові і магнітні властивості металу. Чим більше електронів розташовано поблизу поверхні Фермі, тим більше електронів може збільшити свою енергію під час нагрівання тіла, а отже, і електронів, що орієнтують свої спіни в магнітному полі, що приводить до збільшення парамагнітного ефекту в металі.

Метали завжди мають електрони на «незаповнених» рівнях – вище від заборонених енергетичних щілин. Саме тому вони й є добрими провідниками електрики. Тобто метали мають таку поверхню Фермі, від якої електрони завжди можуть бути легко переведені на дозволені і незаповнені вищі енергетичні рівні. В будь-якому провіднику струм переноситься тими вільними електронами, які під дією електричного поля легко прискорюються, переходячи на дозволені але незаповнені стани.

Для металу характерним є те, що його здатність проводити електричний струм зменшується у разі підвищення температури. Це зумовлено тепловими коливаннями кристалічної решітки. Електрони, що прискорюються, розсіюються на теплових коливаннях кристалічної решітки, і тому швидкість електронів зменшується. Підвищення температури підсилює теплові коливання і тим самим скорочує вільний пробіг електронів між двома зіткненнями з коливаннями ґратки. Навпаки, зниження температури металу збільшує інтервали між зіткненнями як і час релаксації, що й призводить до збільшення електропровідності.

Електропровідність будь-якого металу може бути обчислена, якщо відомі форма поверхні Фермі і час релаксації для всіх електронів на цій поверхні. Поверхня Фермі дозволяє оцінити провідність металом тепла або звуку за різних умов. Нарешті, знання форми поверхні Фермі потрібне для пояснення кристалічної будови металу, поглинання і відбиття світла, властивості надпровідності за низьких температур і багатьох інших фізичних властивостей.

Таким чином, носіями електричного заряду в металах є вільні електрони, названі також електронами провідності. Електрони провідності – типові квазічастинки. За своїми властивостями вони досить істотно відрізняються від звичайних електронів (у вільному просторі), хоча й заряд електрона провідності збігається із зарядом електрона у вакуумі. Енергія електрона-квазічастинки є складною періодичною функцією імпульсу.

Фіксованим її значенням у імпульсному просторі відповідають *поверхні однакової енергії*. Залежність форми цих поверхонь і їх розмірів від значення енергії визначає закон дисперсії квазічастинки. Для електрона у вільному просторі поверхні однакової енергії – це сфери. Для електрона провідності у металі поверхні однакової енергії можуть бути складними.

Поверхні Фермі різних металів дуже несхожі одна на одну. В одних металах вони нагадують більярдні кулі (K, Na, Rb, Cs), в інших – складні конструкції різної форми (Au, Ag, Cu, Zn, Cd і ін.). Одну з простих фермі-поверхонь – кристала міді – було показано на рис. 4.9, *а*. Приклад цей обрано тому, що мідь має одне з найвищих значень провідності в нормальних умовах і широко застосовується в електротехніці й електроніці.

Підвищення енергії будь-якого кристала (зокрема металу) можна описати як народження квазічастинок. Підвищити енергію вільних електронів металу можна, тільки перемістивши щонайменше одну частинку з-під поверхні Фермі у зовнішню ділянку імпульсного простору. Але поява електрона поза поверхнею Фермі завжди супроводжується появою *вільного місця в зоні заповнених станів – дірки*, яку можна трактувати як своєрідну квазічастинку – античастинку для народженого електрона. Таким чином, підвищення енергії вільних електронів металу завжди супроводжується народженням *двох квазічастинок*. Називаючи дірку античастинкою, мають на увазі можливість її рекомбінації: у разі повернення електрона «на своє місце» (під поверхню Фермі) метал знову виявляється в основному стані, оскільки обидві квазічастинки – електрон і дірка – зникають.

У металах – хороших провідниках – підвищення температури лише незначно змінює розподіл електронів в імпульсному просторі. З-під поверхні Фермі вибираються лише електрони, розміщені безпосередньо під нею, і віддаляються від неї на малу відстань. Ось чому так важливо визначити і досліджувати найближчий окіл поверхні Фермі – ту ділянку імпульсного простору, у якій існують квазічастинки – електрони і дірки. Зміна енергії частинки дорівнює швидкості частинки, помноженій на зміну імпульсу. Тому для досить повного опису електронного енергетичного спектра металів потрібно знати форму поверхні Фермі та значення швидкості електронів, розміщених на цій поверхні.

Механізм проходження струму крізь провідник – складний. За рахунок напруженості електричного поля електрони нескінченно малими порціями збільшують свій імпульс (і енергію) і, зіштовхуючись з чужорідними атомами, дислокаціями, границями кристалітів, фононами – з будь-якими дефектами кристалічної решітки – віддають їм здобутий від поля імпульс. Для електронів у цілком заповнених зонах такий процес неможливий: принцип «заборони» Паулі заважає їм перебудовуватися усередині однієї зони, а для переходу із зони у зону потрібна кінцева – причому за атомними масштабами велика – енергія. У перенесенні заряду в разі проходження електричного струму можуть брати участь лише електрони з частково заповнених зон, що й спостерігається у металах. Заряд переноситься електронами з енергією, близькою до максимальної – саме над такими електронами і є вільні стани.

**Вплив магнітного поля.** «Витягти» квазічастинку з кристала, щоб вивчити її властивості, принципово неможливо, оскільки вона являє собою *колективне збудження всього кристала*. Можна лише теоретично встановити зв'язок між динамікою (законом дисперсії) квазічастинок і властивостями кристала, а потім вимір цих властивостей застосовувати як індикатор енергетичного спектра. Для цього природно використовувати такі властивості, які найбільш чутливі до закону дисперсії. З різних властивостей металів передусім слід відзначити ті, котрі кристал виявляє у сильному магнітному полі.

Поки на електрон не діють ніякі зовнішні сили, він перебуває у певній точці імпульсного простору (але «спокій» у просторі імпульсів не означає фактичної «зупинки» електрона – він рухається у кристалі, і середня кінетична швидкість його руху складає у металах  $10^6$  м/с). Якщо метал помістити у магнітне поле, то на електрон починає діяти сила, напрямлена перпендикулярно до його швидкості (сила Лоренца). Складна залежність енергії від імпульсу робить складним і рух електронів у магнітному полі. Однак підсумком досліджень зміни руху електронів у магнітному полі є визначення *форми поверхні Фермі* і швидкостей електронів, розміщених на ній. За цих умов аналізується рух тих електронів, енергія яких дорівнює енергії Фермі.

Характер руху електрона провідності у магнітному полі можна визначити з урахуванням, по-перше, того, що магнітне поле *не змінює енергії електрона* (вектор сили Лоренца напрямлений перпендикулярно до вектора швидкості електрона), а по-друге те, що на електрон, який рухається уздовж магнітного поля, сила Лоренца зовсім не діє. Тому електрон з енергією, що дорівнює енергії Фермі, у магнітному полі рухається *по поверхні Фермі*. Траєкторія електрона в імпульсному просторі – це зазвичай замкнута крива, по якій електрон виконує періодичний циклічний рух (рис. 4.10). У деяких випадках траєкторія електрона прагне до нескінченності, і рух стає аперіодичним.

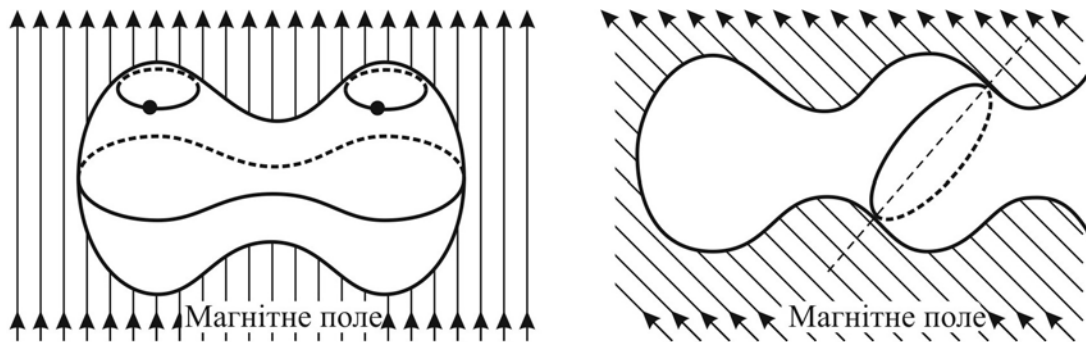


Рис. 4.10. Траєкторії електрона в імпульсному просторі – криві, що характеризують перетин поверхні Фермі площиною, перпендикулярною до напрямку магнітного поля (траєкторія замкнута – електрон робить по ній періодичний рух)

Визначивши траєкторію в імпульсному просторі, можна передбачити, як зміниться згодом швидкість електрона, а, отже, і його траєкторія у реальному просторі. Цей рух зручно розглядати як суму двох рухів: уздовж магнітного поля (він майже не відрізняється від руху електрона, коли на нього не діє сила Лоренца) і в площині, перпендикулярній до магнітного поля. Саме останній рух і становить значний інтерес, оскільки він істотно залежить від закону дисперсії.

Виявляється, що проекція траєкторії на площину, перпендикулярну до магнітного поля, є поверненою на  $90^\circ$  траєкторією електрона в імпульсному просторі. Для того, щоб розміри обох траєкторій збіглися, треба порівняти масштаби реальної й імпульсної систем координат. Перевідний множник дорівнює  $c/eH$  ( $c$  – швидкість світла;  $e$  – заряд електрона;  $H$  – напруженість магнітного поля). Елементи траєкторії електронів у координатному просторі можна вимірювати, що й дозволяє вимірювати елементи поверхні Фермі.

**Форма поверхні Фермі.** Жоден з методів дослідження поверхні Фермі не є універсальним. Деякі з них дозволяють описати лише окремі деталі поверхні Фермі – перемички, куточки, заокруглення. Із цих багатьох деталей поверхні Фермі можна відтворити і всю поверхню, але це нелегко зробити, особливо якщо поверхня Фермі складним чином пронизує імпульсний простір.

Вивчати форму поверхні Фермі найбільш ефективно на основі *гальваномагнітних* явищ, що ґрунтуються на об'єднанні ефектів, пов'язаних із проходженням постійного струму крізь провідник, поміщений у постійне магнітне поле. Провідність металу в заданому напрямку пропорційна шляху, на якому заряд здобуває енергію від електричного поля. Оскільки в площині, перпендикулярній до магнітного поля, траєкторія електрона подібна до його траєкторії в імпульсному просторі, то і провідність, і електроопір у сильному магнітному полі підпорядковуються закону дисперсії електрона.

Оскільки ідеальних металів немає, то електрони мають *кінцеву довжину вільного пробігу*. Якщо вона все ж велика, то *залежно від напрямку* магнітного поля електроопір металу може змінюватися у *багато разів*. Досліджуючи цю залежність експериментально, можна установити ряд важливих характеристик закону дисперсії електронів провідності – визначити «напрямки відкритості», з'ясувати, як саме відносно кристалофізичних осей розміщується «гофрований циліндр», зображений на рис. 4.10, які його поперечні розміри і т. ін. Це дозволяє відтворити контури поверхні Фермі – «побачити» її в цілому, отримати її загальний абрис. Деталі цієї поверхні дозволяють розглянути інші способи, наприклад, циклотронний резонанс і поглинання ультразвуку металом. Широко використовуються і інші методи дослідження поверхні Фермі, рис. 4.11.

Крім циклотронного резонансу, це можуть бути: поглинання ультразвуку металом (магнітоакустичний ефект), аномальний скін-ефект, ефект де Гааза–Ван Альфена, дослідження магнітоопору, вивчення анігіляції позитронів у металі. Саме такою комбінацією декількох методів і можна визначити повну форму поверхні Фермі (рис. 4.11).



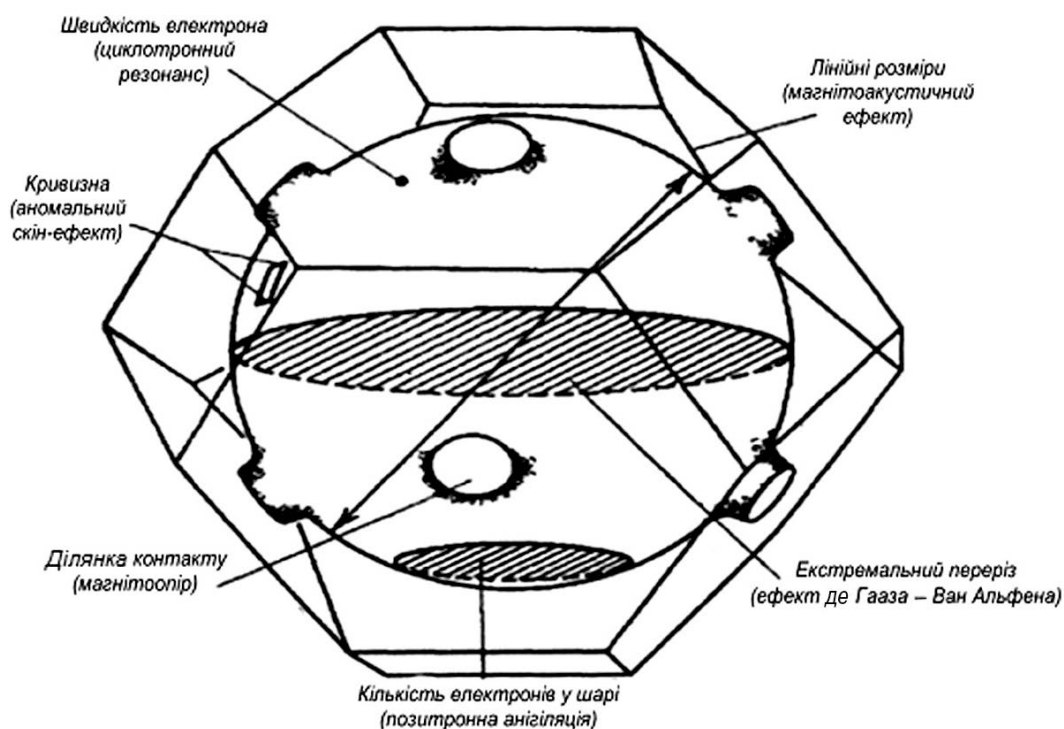


Рис. 4.11. Будова поверхні Фермі у металі за допомогою різних експериментальних методів

Уявлення про електрони провідності як про *газ частинок, що зрідка зіштовхуються*, у який занурено розміщені у чіткій послідовності позитивно заряджені іони, є в цілому правильним, але досить грубим. Річ у тім, що рух кожного окремого електрона залежить від руху інших електронів. Тому вільні електрони у металі схожі швидше на *рідину*, ніж на газ. Теоретичний апарат для опису властивостей «електронної рідини» розробив Ландау. Специфічні «рідинні» характеристики електронів, що входять у цей опис, визначити значно складніше, ніж «газові» (це стосується як закону дисперсії, так і кількості електронів в одиниці об'єму).

Відновити електронну структуру, використовуючи тільки експериментальні дані, можна лише у найпростіших випадках. У деяких металах залежність енергії від хвильового числа має настільки складний вигляд, що поверхня Фермі розподіляється між п'ятьма або шістьма зонами Бріллюена, що призводить до дуже складної картини руху електронів. У таких випадках поверхні Фермі дуже складні, і тому доводиться користуватися наближеними розрахунками або пробними моделями. Для теоретичного опису властивостей металів вдалою виявилася «модель майже вільних електронів». З'ясувалося, що в ряді випадків головною причиною ускладнення поверхні Фермі є інтерференційні ефекти, що виникають завдяки періодичності кристалів. Це розуміння дозволило

побудувати моделі поверхонь Фермі полівалентних металів, а за допомогою різноманітних (зокрема й описаних вище) методів уточнити їхні кількісні характеристики.

#### 4.5. Механізми розсіювання електронів у металах

Коли йшлося про середню довжину вільного пробігу або про середній час вільного пробігу, то терміни «середній» мав два змісти: усереднюються *всі електрони* (оскільки один розсіюється так, а інший трохи інакше), а також усереднюються *всі перешкоди*, на яких електрони розсіюються.

У природі не буває ідеальних кристалів. Кожне порушення періодичності решітки сприймається електроном як перешкода. Такими перешкодами можуть бути атом домішки, що випадково потрапив у кристал, границя кристаліту (зазвичай метал складається з безлічі маленьких кристаликів – кристалітів), вакансія – місце у кристалі, де за чіткої послідовності мав би міститися іон і т. ін. Таким чином, у реальному кристалі є безліч найрізноманітніших дефектів. Проте у разі звичайної (кімнатної) температури головна причина розсіювання електронів, а отже, й опору металу, це не дефекти кристалічної решітки, а *тепловий рух іонів*. Тільки за дуже низької температури (близько абсолютного нуля), коли теплового руху майже не буває, найбільш важливими центрами розсіювання стають саме дефекти структури.

Механізми розсіювання (зіткнення) електронів доцільно поділити на три класи:

- зіткнення електронів, що відбуваються через *статичні порушення* періодичності кристала;
- зіткнення електронів, зумовлені *тепловим рухом* кристалічної решітки;
- зіткнення електронів один з одним.

**Розсіювання на дефектах кристала.** Якщо можна було б створити ідеальний нескінченний кристал, то й у ньому електрони мали б кінцеву довжину пробігу (за рахунок теплового руху), щоправда, вона необмежено зростала б зі зниженням температури. Довжину пробігу, що була б в

ідеальному кристалі, називають *ідеальною довжиною пробігу*  $l_{\text{ід}}$ , а опір ідеального кристала – ідеальним опором  $\rho_{\text{ід}}$ .

За температури абсолютного нуля в реальному кристалі електрони зіштовхуються тільки зі статичними порушеннями періодичності. Довжину пробігу, що залежить від цих зіткнень, називають *залишковою довжиною пробігу*  $l_{\text{зал}}$ , а відповідний опір – залишковим опором  $\rho_{\text{зал}}$ . Опір називають залишковим тому, що він залишається навіть за температури абсолютного нуля.

Існує просте правило, відповідно до якого опір  $\rho$  реального металу є сумою ідеального і залишкового опорів (правило Матіссена):

$$\rho = \rho_{\text{ід}} + \rho_{\text{зал}}.$$

Експеримент засвідчує, що у двох зразках однакового металу залежності опору від температури дуже схожі (рис. 4.12), крива  $\rho(T)$  зміщена одна відносно одної на величину  $\rho_{\text{зал1}} - \rho_{\text{зал2}}$  (цифра позначає номер зразка).

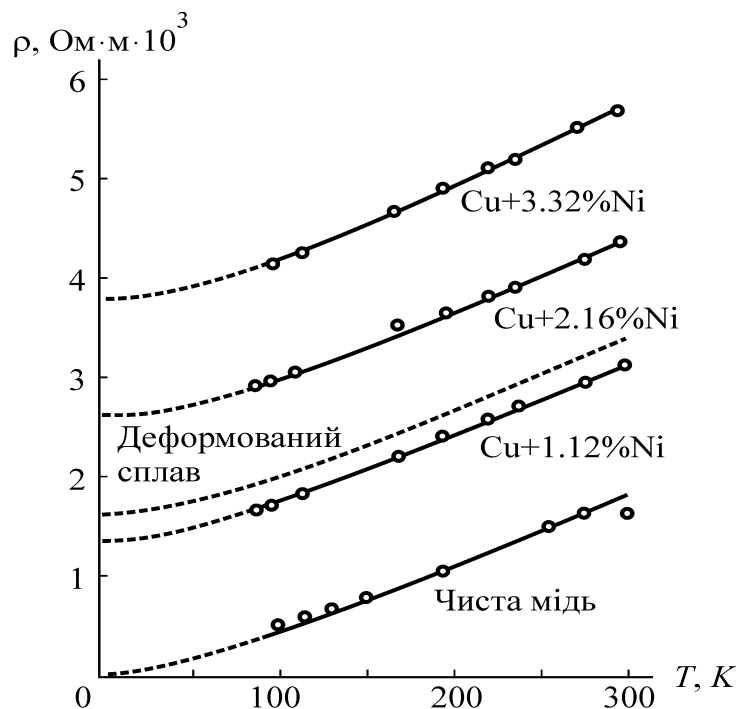


Рис. 4.12. Приклад експериментальної перевірки правила Матіссена

Сформулювати таке правило допоміг аналіз експериментальних кривих. Користуючись правилом Матіссена для того щоб з'ясувати, яким є *ідеальний опір* металу, немає потреби створювати ідеальний зразок (та це і неможливо, хоча б тому, що його не можна зробити нескінченно великим). Треба побудувати криву, що зображує залежність опору від температури

реального зразка  $\rho(T)$ , і екстраполювати її до абсолютного нуля. У такий спосіб можна знайти  $\rho_{\text{зал}}$  для цього зразка:  $\rho_{\text{зал}} = \rho(T \rightarrow 0)$ ; віднімаючи  $\rho_{\text{зал}}$  із  $\rho(T)$  можна отримати  $\rho_{\text{ід}}$  металу.

**Опір, зумовлений різними механізмами розсіювання.** Довжина вільного пробігу і час вільного пробігу мають простий зміст:  $w \sim 1/\tau$  – ймовірність зіткнення (розсіювання) «середнього» електрона за одиницю часу. Якщо в кристалі кілька можливих причин розсіювання, то ймовірність зіткнення є сумою ймовірностей зіткнення з кожною перешкодою:

$$w = w_{\text{зал}} + w_{\text{ід}}.$$

Зіставляючи  $w_{\text{зал}}$  – залишкову довжину пробігу і  $w_{\text{ід}}$  – довжину пробігу в ідеальному кристалі, маємо

$$1/l = 1/l_{\text{ост}} + 1/l_{\text{ід}},$$

що еквівалентно правилу Матіссена, оскільки опір  $\rho = 1/\sigma$ , а коефіцієнт пропорційності між  $\rho$  і  $1/l$  не залежить від механізму розсіювання. Таким чином, можна розділяти різні механізми опору, вивчаючи кожний окремо.

**Розсіювання електронів на фононах.** Термін «зіткнення» має потребу в уточненні – не слід розуміти його буквально, механічно. Насправді, і електрон – хвиля, і фонон – хвиля, і відбувається *взаємодія цих хвиль* – частинок і квазічастинок – із виконанням законів збереження енергії й імпульсу, рис. 4.13.

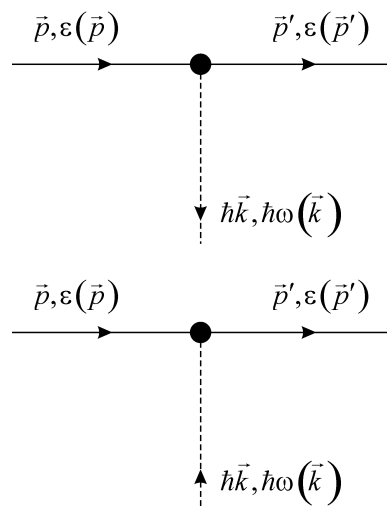


Рис. 4.13. Символічний опис механізмів розсіювання електрона на фононі

Суцільні лінії на рисунку зображують електрони, пунктирні – фонони; біля ліній показано імпульси й енергії електрона та фонона (зі штрихами – після зіткнення). У першому випадку буквально зіткнення

не відбувається, а *електрон народжує фонон*. У другому випадку дійсно *зіштовхуються електрон і фонон*. Правда, у цьому разі цьому фонон «гине». Можна перевірити, чи можливі зображені процеси з погляду законів збереження імпульсу й енергії. З точністю до позначень в обох випадках їх записують однаково:

$$E(p) + \hbar\omega = E(p + \hbar k). \quad (4.18)$$

В електропровідності і теплопровідності у першу чергу беруть участь ті електрони, енергія яких близька до енергії Фермі. Слід зауважити, що енергія Фермі значно перевищує енергію фонуна:  $E_F \gg \hbar\omega = \hbar\omega_{\max} = k_B\theta$ . Дійсно, температура Дебая  $\theta \sim 10^2$  К, а температура Фермі  $T_F \sim 10^5$  К. Тому в формулі (4.18) можна знехтувати величиною  $\hbar\omega$  і умови народження (загибелі) фонуна з поглинанням імпульсу спрощуються:

$$E_F(p) = E_F(p + \hbar k).$$

Звідси видно, що процес є «дозволенним», тобто народження і загибель фонуна електронною хвилею можливі. Переходячи до класичного опису, краще надавати перевагу не народженню (або загибелі) фонуна, а випромінюванню (поглинанню) звукової хвилі. Випромінювання (поглинання) звукових хвиль можливе, якщо швидкість Фермі більша від швидкості звуку в кристалі:  $v_F \gg v_{\text{зв}}$ . Ця умова завжди виконується:  $v_F \sim 10^6$  м/с,  $v_{\text{зв}} \sim 5 \cdot 10^3$  м/с.

Щоб зіткнення відбувалися, не досить виконання законів збереження. Потрібна реальна взаємодія між частинками, що зіштовхуються. Фонон – це квант коливань іонів металу. Електрон рухається в полі цих іонів. Коли іони зрушуються зі своїх положень рівноваги, то енергія взаємодії електронів з іонами змінюється. Зміна енергії електронів за рахунок зрушення іонів і є енергією електрон-фонунової взаємодії.

Розрахунок показує, що та частина електричного опору, яка зумовлена своїм походженням зіткненню з фонунами, перетворюється в нуль разом з абсолютною температурою. Річ у тім, що рух колективу електронів описується середньою швидкістю, яка дуже мала. «Середній» електрон не може ні випромінювати звукові хвилі, ні народжувати фонуни. Але він може розсіюватися на іонах, що коливаються. Коли вдається створити умови, за яких середня швидкість напрямленого руху електронів

стає більшою за швидкість звуку, то опір провідника різко зростає – «середній» електрон починає збуджувати фонони.

Розсіювання «середнього» електрона можна описати, не використовуючи уявлення про фонони. Такий підхід дозволить не тільки зрозуміти природу опору, але й оцінити ідеальну довжину вільного пробігу. Тепловий рух порушує чітку періодичність кристалу: іони коливаються безладно і створюють причину розсіювання. Імовірність розсіювання  $w$  – це величина, обернено пропорційна довжині вільного пробігу  $w = \nu_F/l_\phi$ , і вона тим більша, чим більший середній квадрат амплітуди коливань іона  $x^2$ .

Середню довжину вільного пробігу фонуна  $l_\phi$  визначають за формулою

$$1/l_\phi = N_i x^2,$$

де  $N_i$  – кількість іонів в одиниці об'єму. Ця формула означає, що ймовірність розсіювання пропорційна площі, що займає іон у площині, перпендикулярній до швидкості електрона.

Розрахунок показує, що за високої температури ( $T \gg \theta$ )

$$x^2/a^2 = k_B T / M \nu_{зв}^2,$$

де  $a$  – параметр кристалічної решітки і  $M$  – маса іону. За низької температури, коли ( $T \ll \theta_d$ ):

$$x^2/a^2 = k_B T^3 / M \nu_{зв}^2 \theta_d^2. \quad (4.19)$$

Співвідношення (4.19) показує, що за всіх температур  $x^2 \ll a^2$ . Якби електрон розсіювався на неупорядковано розміщених атомах, то його довжина вільного пробігу дорівнювала би  $(N_i x^2)^{-1}$ , але у разі розсіювання на фонунах вона значно більша.

Неефективність зіткнень електронів з коливними іонами – важливе явище. Воно – головна причина відхилень від закону Відемана–Франца. У разі зіткнення електрон змінює свою енергію на величину енергії фонуна, а імпульс – на величину імпульсу фонуна. Оцінка показує, що зміна модуля імпульсу за рахунок поглинання фонуна *дуже мала порівняно з імпульсом Фермі* і підтверджує твердження, що для помітного відхилення електрону потрібна велика кількість зіткнень.

Вивчаючи теплопровідність, треба знати, як електрони втрачають теплоту. Із кожним зіткненням електрон змінює свою енергію на величину, близьку до  $k_B T$ . Хоча електрони майже не збиваються зі шляху, зате вони легко *втрачають теплову енергію*. Тобто у разі зіткнень з фононами довжина вільного пробігу  $l_T$  відносно втрати теплоти значно менша від довжини вільного пробігу  $l$  щодо втрати напрямку руху. Відношення їх  $l_T/l \ll (T/\theta)^2$  – міра неефективності зіткнення електронів з фононами за низьких температур.

У випадках низьких температур ( $T \ll \theta$ ) розсіювання на фононах – головна причина розсіювання, і закон Відемана–Франца не має виконуватися. Цей висновок підтверджується експериментально. У разі високих температур ( $T \gg \theta$ ) більшість фононів мають енергію  $k_B T$ , а імпульс – фермієвський. Тому кожне зіткнення цілком збиває електрони з їх шляху. Природно, що коли  $l_T \approx l$ , то закон Відемана–Франца виконується.

***Зіткнення електронів між собою.*** Термін «газ» відповідає уявленню про мільярди частинок, що рухаються в різних напрямках з різними швидкостями; вони зіштовхуються одна з одною і змінюють напрямки, обмінюючись енергією і імпульсом. Електрони у металі теж зіштовхуються один з одним, що впливає на опір металів, *якщо ці процеси супроводжуються перекиданнями із зони в зону*.

Процеси перекидання під час міжелектронних зіткнень – часта подія, оскільки поверхня Фермі зазвичай розміщена недалеко від меж першої зони Бріллюена. Тому довжина вільного пробігу не містить характерного (для фононів) експонентного множника і пропорційна  $T^2$ . Таким чином, з наближенням температури до абсолютного нуля міжелектронна довжина вільного пробігу необмежено зростає. І до, і після зіткнення всі стани з енергією, меншою ніж енергія Фермі, зайняті. А якими саме електронами вони зайняті визначити все одно не можна: всі електрони нерозрізнені. *Нерозрізненість електронів – один з основних принципів квантової механіки*. Нескінченна міжелектронна довжина пробігу за абсолютного нуля температури – наслідок цього принципу.

Оскільки опір пропорційний  $1/l$ , то частина опору, зумовлена зіткненням електронів, пропорційна квадрату температури ( $\rho_{\text{ел}} \sim T^2$ ). Правда, цей доданок (правило Матіссена) вдається надійно спостерігати тільки у перехідних металах, в інших металах цей механізм губиться на фоні більш значущих механізмів.

Таким чином, за високих температур ( $T > \theta$ ) головна причина опору металів – це розсіювання електронів на теплових коливаннях іонів (фононах) і тому закон Відемана–Франца виконується. За низьких температур ( $T < \theta$ ) опір металу можна подати сумою трьох доданків:

$$\rho = \rho_{\text{дом}} + \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{ел}}. \quad (4.20)$$

Перший доданок  $\rho_{\text{дом}}$ , що залежить від домішок, не залежить від температури, другий доданок пропорційний  $T^5$ , а третій пропорційний  $T^2$ . Для «ідеального» металу опір визначається тільки фононою  $\rho_{\text{фон}}$  і електронною  $\rho_{\text{ел}}$  складовими. Дійсні властивості металів, які не пов'язані з технологією приготування досліджуваного зразка, можна визначити шляхом дослідження «ідеальної» частини опору.

Оскільки  $\rho_{\text{ід}}$  зменшується зі зниженням температури, то природним є бажання зменшити  $\rho_{\text{дом}}$ . Мистецтво вирощування чистих зразків металів натепер настільки досконале, що довжина вільного пробігу перестає, по суті, бути мікроскопічним параметром. У найбільш чистих металах близько абсолютного нуля вона досягає декількох міліметрів. У тих же чистих зразках металів за *кімнатних температур* довжина пробігу електрона значно менша – близько  $10^{-6}$  см. Однак в атомних масштабах і ця довжина пробігу не така вже й мала – це приблизно сто атомних відстаней. Тому зіткнення не надто обмежують свободу руху електрона у металі.

## 4.6. Особливі електронні стани в металах

Основні принципи фізики твердого тіла закладено квантовою механікою, і не випадково багато властивостей твердих тіл піддаються розрахунку на ЕОМ за рівняннями квантової механіки. Проте й у цьому розділі фізики твердого тіла, що став уже класичним, з'являються яскраві відкриття і зароджуються нові галузі дослідження.



В останні роки виявлено новий великий клас твердих тіл з аномальними властивостями – сполуки рідкісноземельних металів (що характеризуються недобудованими 4f-оболонками). Їх електронні властивості важко пояснити у межах існуючих уявлень. Ці речовини займають *проміжне положення* між магнітними і немагнітними матеріалами, між металами і діелектриками, а стани електронів у них – між *локалізованими* і *вільними*. Дослідження таких сполук допомагає вивчати природу властивостей як металів, так і магнетиків, уточнити умови появи і «зонний устрій» металевого та діелектричного станів, а також досліджувати можливі типи електронних станів у кристалах.

**Метали з проміжною валентністю.** Під час дослідження рідкісноземельних металів і актинідів головна увага приділяється явищам, відомим під загальною назвою «*проміжна валентність*» і «*важкі ферміони*». Ферміонами у фізиці називають частинки з напівцілим власним магнітним моментом – *спіном*, зазвичай це просто електрони у твердому тілі. Термін «*проміжна валентність*» або «*нестабільна валентність*» стосується також і використання цього поняття у хімії.

Усі електрони атомів, що утворюють тверде тіло, можна поділити на дві групи: електрони, що залишаються *сильно зв'язаними* зі своїми атомами, і електрони, що *можуть залишити свій атом*: або вони переходять до іншого атома (наприклад, від атома Na до Cl під час утворення кристала кам'яної солі NaCl), або утворюють ковалентні зв'язки (наприклад, у кристалі германію), або усупільнюються в усьому кристалі, як наприклад, електрони провідності в металах. У всіх цих випадках ідеться про *валентність* атома, тобто про кількість електронів, що відірвалися і відійшли від нього у процесі утворення твердого тіла з атомів. Наприклад, валентність Na дорівнює +1 як у іонному кристалі NaCl, так у в металевому натрії.

Останнім часом виявлено багато речовин, деякі електрони яких мають подвійну, *амбівалентну* природу: зберігаючи значною мірою локалізований (атомний) характер, вони водночас *частково* усупільнюються. До систем з *валентною нестійкістю* (або проміжною валентністю) належать сполуки рідкісноземельних металів і актинідів, тобто елементів, що мають недобудовані 4f- або 5f-оболонки. Ці сполуки мають унікальні фізичні властивості й аномальні характеристики, що пояснюються утворенням у них *важких ферміонів* – елементарних

частинок типу електронів, але з ефективною масою, у  $10^2 \dots 10^3$  разів більшою, ніж маса вільного електрона.

Дослідження цього феномену почалися з того, що у металевому *церії* був виявлений своєрідний фазовий  $\gamma$ – $\alpha$  перехід. Найчастіше фазові переходи у твердих тілах супроводжуються *змінюю симетрії* кристала, тобто змінюю способу пакування атомів у решітках; ці переходи пов'язані, наприклад, із магнітним упорядкуванням у металах, або, нарешті, з упорядкуванням дипольних моментів у діелектриках. Однак  $\gamma$ – $\alpha$  перехід у Се є винятком: під час нього не відбувається ніякого упорядкування, симетрія решітки не змінюється, однак перехід супроводжувався великим *стрибком об'єму*, що доходить до 15 %.

Первинне пояснення цього явища полягало в тому, що під час  $\gamma$ – $\alpha$  переходу в церії змінюється електронна структура іонного остова, тобто побудова *внутрішньої*, зазвичай стабільної, 4f-оболонки. Ця концепція з деякими доповненнями і змінами збереглася й дотепер і застосовується до багатьох інших систем. Виявлено також досить широкий клас сполук, у яких спостерігається *валентна нестійкість*, що супроводжується сильними аномаліями майже всіх властивостей цих речовин.

Серед подібних систем за всіма особливостями, досить близькими до магнітних, були виявлені речовини, що переходять у надпровідний стан. Це було несподіваним: антагонізм між магнетизмом і надпровідністю добре відомий. Але тут головне те, що не тільки нормальні, але й надпровідні властивості цих речовин виявляються досить незвичними; це призвело до припущень, що це – надпровідники нового типу, відмінні від усіх відомих.

До основних сполук із проміжною валентністю і з важкими ферміонами, у яких аномальні властивості виявляються більш вираженими, належать:

UBe<sub>13</sub>, де атоми урану утворюють кубічну решітку, а кластери Be<sub>13</sub> розміщені між ними: створюються майже правильні багатогранники – ікосаедри Be<sub>12</sub> – зі ще одним «зайвим» атомом Be в центрі;

CeAl<sub>3</sub>, що має гексагональну решітку;

CeCu<sub>6</sub>, що має орторомбічну структуру;

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> з тетрагональною решіткою (якраз у ньому й було виявлено *надпровідність* системи з важкими ферміонами);

UCd<sub>11</sub> і U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> – ці дві сполуки є прикладом систем, у яких важкі ферміони *співіснують із магнітним упорядкуванням*.

Наведені приклади не вичерпують усього класу сполук із важкими ферміонами. Крім них є досить багато (вже відомі сотні) систем із менш важкими електронами – це *сполуки з проміжною валентністю*.

**Теплоємність металів з важкими ферміонами.** Теплоємність є визначальною характеристикою твердих тіл (див. розділ 2.7). Теплоємність звичайних металів за *дуже низьких температур* визначається електронами і лінійно залежить від температури:  $C = \gamma T$ . Водночас температурна залежність теплоємності кристалічної решітки відповідає формулі Дебая:  $C \sim T^3$ . Тому з метою наочного опису залежності  $C(T)$  використовуються спеціальні координати (рис. 4.13, а, б).

У разі використання масштабу  $C/T(T^2)$  на рис. 4.14, б, порівнюється поведінка як звичайних металів (крива 1), так і металів з важкими ферміонами (крива 2).

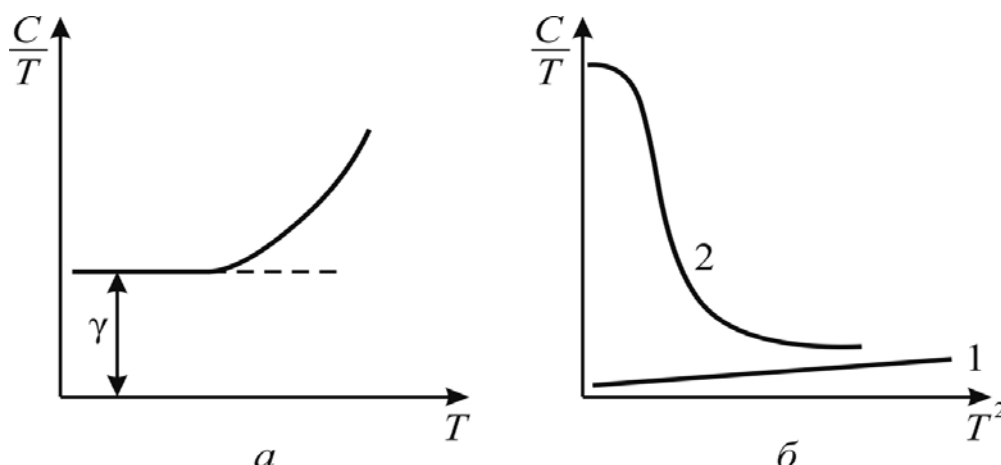


Рис. 4.14. Температурна залежність теплоємності у різних масштабах (а, б) з порівнянням звичайних металів (1) зі системами із важкими ферміонами (2)

Значення температурних коефіцієнтів теплоємності  $\gamma$  для нормальних і «важко-ферміонних» систем за низьких температур наведено у табл. 4.1. У звичайних металах (Cu, Li) значення коефіцієнта пропорційності  $\gamma$  становить близько одиниці, у перехідних металах цей коефіцієнт вже на порядок більший:  $\gamma \sim 10$  мДж/моль $\cdot$ К<sup>2</sup>, у той же час у важко-ферміонних об'єктах параметр  $\gamma$  більший на 2...3 порядки.

Як видно з таблиці, CePd<sub>3</sub> являє собою тільки *сполуку* з проміжною валентністю, але CeAl<sub>3</sub>, CeCu<sub>6</sub>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> і UBe<sub>13</sub> – це вже *системи* з важкими ферміонами. Якщо описувати відповідну теплоємність так само, як її описують для нормальних металів, то значення коефіцієнта  $\gamma$ , що спостерігаються, відповідали би електронам з ефективною масою, у

$10^2 \dots 10^3$  разів більшою від маси вільного електрона. Слід також зазначити і незвичну температурну залежність теплоємності, рис. 4.14, б.

Таблиця 4.1

Коефіцієнт пропорційності  $\gamma = C/T$  і магнітна сприйнятливість  $\chi$  різних металів

Кристал	Cu	Li	CePd <sub>3</sub>	CeAl <sub>3</sub>	CeCu <sub>6</sub>	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	UBe <sub>13</sub>
$\gamma (T \rightarrow 0)$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	0,695	1,63	35	1620	1500	1000	1100
$\chi (T \rightarrow 0)$ , $10^{-3}$ од. СГСМ/моль	0,008	0,03	1,5	36	27	8	15

**Магнітна сприйнятливість металів із важкими «ферміонами».** У системах, в яких є локалізовані електрони з некомпенсованим магнітним моментом, температурна залежність магнітної сприйнятливості підкоряється закону Кюрі:  $\chi \sim 1/T$  (рис. 4.15, а, крива 2), тобто  $\chi$  зростає зі зниженням температури. Часто у таких речовинах за низьких температур настає й магнітне упорядкування (феромагнітне, антиферомагнітне і т. ін.).

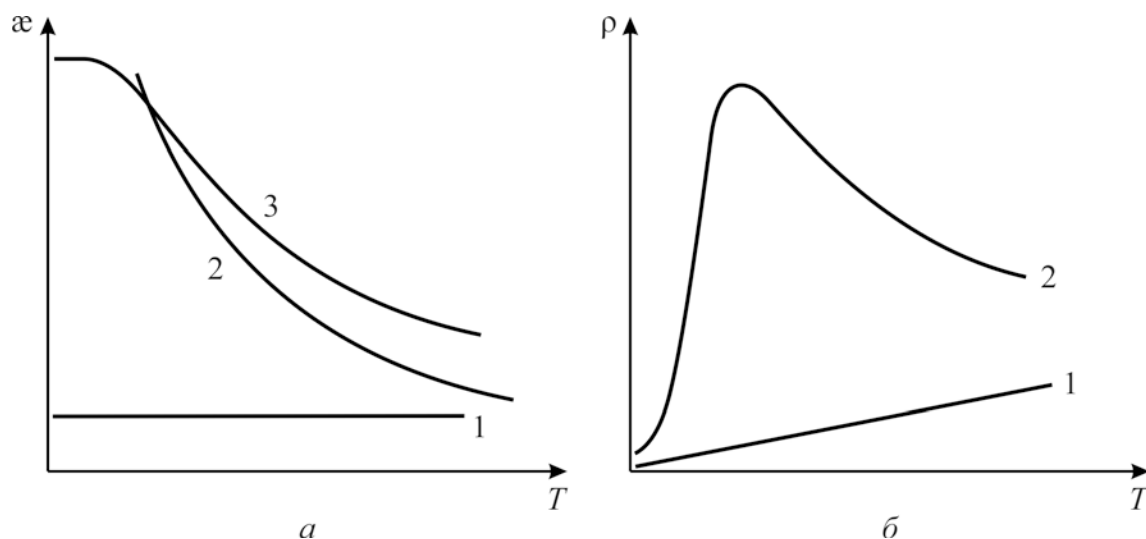


Рис. 4.15. Порівняння металів нормальних і з важкими ферміонами: а – температурна залежність магнітної сприйнятливості у різних металах: 1 – звичайний метал, 2 – парамагнетик з локалізованими магнітними моментами, у дійсності ця сприйнятливість розташована значно вище, ніж крива 2; б – температурна залежність резистивності: 1 – нормальний метал, 2 – метал з важкими ферміонами

У звичайних металах електрони колективізовані, і тому магнітна сприйнятливість металів майже не залежить від температури,  $\chi \cong \text{const}$  (рис. 4.15, а, крива 1). Тому значення магнітної сприйнятливості  $\chi$ , як і коефіцієнту  $\gamma$  для теплоємності *пропорційна ефективній масі електрона*.

Типову залежність магнітної сприйнятливості від температури у системі з важкими ферміонами схематично показано на рис. 4.15, а (крива 3). Показово, що за низьких температур зростання  $\chi$  зі зниженням температури припиняється (на відміну від звичайних парамагнетиків). Однак ніякого магнітного упорядкування у системах з важкими ферміонами зазвичай не виникає (крім окремих випадків типу  $U_2Zn_{17}$ ) і тому сприйнятливість  $\chi(T)$  виходить на режим, характерний для звичайних металів, тобто  $\chi = \text{const}$ , але саме значення цієї константи *аномально велике* (табл. 4.1). Значення  $\chi(0)$  у системах із важкими ферміонами може відрізнятися від відповідних значень у звичайних металах більше, ніж у 1000 разів.

Відомо, що дуже великі значення магнітної сприйнятливості характерні тільки для феромагнетиків типу заліза поблизу точки магнітного упорядкування (див. розділ 5.3). Серед «немагнітних» речовин рекордне значення  $\chi$  має метал Pd, де  $\chi(T \rightarrow 0) = 0,7 \cdot 10^{-3}$  од. СГСМ/моль. Але Pd – уже *майже* феромагнітний метал: додавання у нього усього декількох відсотків заліза робить його типовим феромагнетиком.

Однак у  $CeAl_3$ , наприклад, магнітна сприйнятливість у 50 разів більша, ніж у Pd, хоч ніякого феромагнетизму в цьому сплаві немає. Деякі з таких систем, замість того, щоб стати магнітно-впорядкованими (як метали з таким же значенням  $\chi$ ), стають *надпровідниками*.

**Електропровідність металів з важкими ферміонами.** У звичайних металах електричний опір  $\rho$  зростає з підвищенням температури, за високих температур – приблизно за лінійним законом. Опір чистих металів в ідеалі, якщо  $T \rightarrow 0$ , прагне до нуля (рис. 4.15, б, крива 1), а за наявності домішок, якщо  $T \sim 0$ , спостерігається малий залишковий опір. У напівпровідниках або діелектриках, навпаки, опір зростає зі зниженням температури і, якщо  $T \rightarrow 0$ , стає нескінченним.

Більшість кристалів із важкими ферміонами за зовнішніми ознаками є металами, але температурна залежність їх опору зовсім *нетипова* для звичайних металів (рис. 4.15, б, крива 2): на залежності  $\rho(T)$  за низької температури спостерігається максимум. Приблизно так само, хоча й зі слабшими аномаліями, поведуться також сполуки з проміжною валентністю. Пояснити теоретично незвичайне сполучення властивостей у таких кристалах надто складно: повний їх теоретичний опис – не вирішена до кінця проблема.

**Зонна теорія і важкі ферміони.** Усі властивості твердого тіла, відповідно до зонної теорії, залежать від співвідношення між кількістю електронів і кількістю вільних станів у зонах. Якщо електронів рівно стільки, щоб цілком заповнити певні зони, а наступні зони, з більшою енергією, залишаються порожніми, то такі кристали належать до діелектриків або напівпровідників (див. розділ 3.6). Для появи електричного струму електрони мають пришвидшитися і збільшити свою енергію, тобто перейти на більш високий енергетичний рівень. Для діелектриків і напівпровідників реалізується випадок, коли вільних місць у зонах немає – усі вони заповнені відповідно до принципу Паулі: на кожному енергетичному рівні можуть бути тільки по два електрони з протилежними спінами.

Інше можливе поведіння електронів реалізується у металах, коли після заповнення наявними електронами нижчих енергетичних рівнів яка-небудь з енергетичних зон виявляється заповненою лише *частково*. У цьому разі як завгодно слабе електричне поле може пришвидшити електрон, і речовина проявляє металеву електропровідність. Найвищий енергетичний рівень, зайнятий у металі за нульової температури, є рівень Фермі (див. розділ 4.4).

Для більшості твердих тіл зазвичай описують електронні стани *валентних електронів*: металів типу Na, Al, Pb, напівпровідників типу Ge і Si і таких типових діелектриків, як NaCl. Однак є й інший можливий стан електронів у кристалі – коли вони залишаються зв'язаними зі своїми атомами і якийсь час обертаються навколо них, але іноді переходять на сусідні атоми. Такий тип поведінки умовно ілюструє рис. 4.16, *а*, де показано як траєкторію колективізованого (делокалізованого) електрона, так і електронів, локалізованих поблизу відповідних центрів. Звичайний опис мовою локалізованих станів використовують для внутрішніх електронних оболонок атомів, що мають порівняно малий радіус орбіти і, природно, слабо змінюються у разі об'єднання атомів у кристал.

Делокалізований електрон рухається у періодичному полі іонних остовів, рис. 4.16, *а*. Унаслідок цього утворюються дозволені й заборонені енергетичні зони. Але, оскільки змінюється енергетичний спектр (залежність енергії електрона  $E$  від його імпульсу  $p$ ), то іншою стає й маса електрона: енергію поблизу дна зони можна записати у вигляді  $E = p^2/m^*$ , тобто у такому самому вигляді, що й для вільного електрона, але з *ефективною масою*  $m^*$  замість маси вільного електрона  $m_e$ .

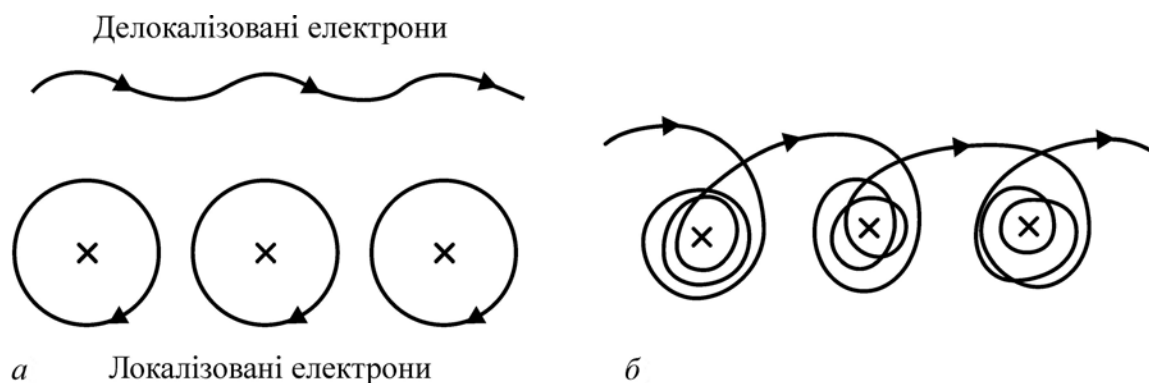


Рис. 4.16. Схематичне зображення руху електрона по локалізованих орбіталях і в колективізовану стані

Значення ефективної маси  $m^*$  тісно пов'язане із шириною зони  $\Delta E$ :  $m^* \sim 1/\Delta E$ . Якщо імпульс пробігає певні значення (реально у кристалі  $|p| \leq \hbar/a$ , де  $\hbar$  – стала Планка,  $a$  – міжатомна відстань), то значення енергії заповнюють смугу шириною  $\Delta E \sim \hbar^2/2ma^2$ , тобто *малій ефективній масі відповідає широка зона, а великий ефективній масі – вузька зона*.

Далі варто розглянути придатність того або іншого опису електронів у твердому тілі: делокалізовані електронні стани, колективізовані електронні стани або стани електронів, локалізованих на атомах.

Незважаючи на те, що тут обговорюється поведінка металевих речовин, необхідно з'ясувати, *чи всі діелектрики однакові*. Кожна речовина, зокрема і будь-який діелектрик, індивідуально відрізняється від іншої певним набором ознак: зовнішнім виглядом, кольором, твердістю, провідністю і т. ін. Але не є очевидним, чи однакова природа діелектричного стану в різних речовинах. Відповідно до стандартної зонної схеми діелектрики – це речовини, у яких деякі зони зайняті цілком, а деякі, що розміщені вище і відділені від зайнятих енергетичною щільною – порожні. Але не всі діелектрики влаштовані саме так – *можлива й інша природа діелектричного стану*.

Опис електронної побудови твердих тіл ґрунтується на уявленні, що електрон рухається у полі періодично розміщених атомів або іонів. Якщо електронів багато, то передбачається, що вони не заважають один одному, а просто послідовно займають припустимі стани (рівні енергії) відповідно до принципу Паулі. Реально ж всі електрони взаємодіють один з одним, і необхідно порівнювати їх середню енергію взаємодії  $U$  з характерною кінетичною енергією електронів, мірою якої і є ширина зони  $\Delta E$ . Якщо

$U < \Delta E$ , то застосовна проста зонна теорія. Якщо ж навпаки,  $U > \Delta E$ , то ситуація кардинально змінюється.

Формально зона може бути заповненою частково, однак руху електрона, який потрібний для перенесення заряду, «заважають» інші електрони – електрони сусідніх атомів. Своїм впливом вони «замикають» кожен електрон на своєму атомі і роблять кристал діелектриком, хоча за зонною характеристикою він мав би бути металом. Це – *моттівські діелектрики*, названі так по імені англійського фізика Мотта. Ширина зони  $\Delta E$  сильно залежить від міжатомного відстані  $a$ , точніше, від співвідношення між нею і радіусом відповідної орбіталі  $a_0$ : чим менше  $a_0/a$ , тим вужча енергетична зона. Тому існує, наприклад, не одна умова прояву діелектричного стану в кристалах, а принаймні дві: *повні заповнення енергетичних зон у звичайній зонній схемі і сильне відштовхування електронів*, що приводить до появи моттівських діелектриків.

За заданої температури  $T$  основні властивості металів визначаються електронами у діапазоні енергій  $k_B T$  поблизу рівня Фермі. Дійсно, у металах за температури  $T = 0$  усередині сфери Фермі всі стани зайняті, а поза нею, якщо енергії  $E > E_F$ , всі стани порожні (див. рис. 4.5). У разі підвищення температури ініціюється розподіл електронів за енергіями, тобто деякі електрони здобувають надлишкову енергію і переходять на незайняті місця вище від  $E_F$ . Відповідно під рівнем Фермі залишаються дірки. За цих умов стани електронів взаємодіють лише у діапазоні  $k_B T$ , поблизу  $E_F$ .

Метали із важкими ферміонами інколи поведуться як *моттівські діелектрики*.

**Специфіка рідкісноземельних металів і їх сполук.** Електронна структура рідкісноземельних сполук така: типова валентність рідкісноземельного атома в них як у металах, так і в сполуках становить  $3+$ , тобто три зовнішні електрони відриваються від рідкісноземельного атома і спрямовуються у зону провідності (або утворюють хімічні зв'язки). У результаті залишається іон  $R^{3+}$ , що зазвичай має недобудовану  $4f$ -оболонку. Наприклад, в іоні гадолінію  $Gd^{3+}$  замість 14 електронів, які вміщує  $4f$ -оболонка, її заповнення лише часткове:  $4f^7$ , а в іоні диспрозію наявні дев'ять електронів з 14:  $Dy^{3+}$  і  $4f^9$  і т.д.

Оскільки  $f$ -стани розміщені дуже близько до ядра, то вони мають малий радіус:  $a_0 \sim 0,4 \text{ \AA}$ . Він набагато менший від відстані між атомами у твердому тілі, що становить зазвичай близько  $3 \text{ \AA}$ . Тому  $f$ -електрони не



беруть участі в хімічному зв'язку й їх стан можна вважати *локалізованим*: вони належать іонному кістяку. За аналогією з моттівськими діелектриками *f*-електрони можна розглядати як такі, що розміщені далеко на «діелектричному боці» моттівського переходу. Сам характер хімічного зв'язку, тип кристалічних ґраток, наявність металевих або діелектричних властивостей визначаються тільки *трьома валентними електронами*.

Електрони *f*-станів визначають передусім *магнітні властивості* речовин (див. розділ 5.2). Якщо внутрішня *f*-оболонка заповнена частково, то магнітні моменти електронів (орбітальний і спіновий) зазвичай не компенсуються, і тому сумарний магнітний момент відмінний від нуля. Отже, такий іон є немовби елементарним магнітиком. Зрозуміло, що наявність таких іонів у кристалі призведе до того, що кристал за високих температур виявиться сильним парамагнетиком з локалізованими магнітними моментами, а за низьких температур ці моменти можуть упорядковуватися так, що речовина стає або феромагнетиком, або антиферомагнетиком, або формує більш складну магнітну структуру.

***Валентна нестійкість рідкісноземельних елементів.*** Така нестійкість спричиняється валентними флуктуаціями. У звичайних рідкісноземельних сполуках валентність рідкісноземельного іона дорівнює  $3+$  і *f*-оболонка заповнена частково (тобто у ній менше ніж 14 електронів), але число цих електронів раніше завжди вважалося *цілим*. Інколи деякі рідкісноземельні елементи у своїх сполуках (або й самі по собі) виявляють *аномальну валентність*:  $4+$  або  $2+$ . Наприклад, серед речовин на основі церію є іонна сполука  $\text{CeF}_4$ , у якій церій явно чотиривалентний, а рідкісноземельний метал Eu (європій) навіть у своїй металевій модифікації має й такі властивості, що може здобути валентність  $2+$ . Слід зауважити, що європій – основа найбільш типових магнітних напівпровідників:  $\text{EuO}$  і  $\text{EuS}$ , де європій двовалентний (розділ 8).

Аномальну валентність виявляють сполуки тих рідкісноземельних елементів, які містяться *на початку, в кінці і точно в середині* групи рідкісноземельних елементів. На початку періоду це сполуки Ce й рідше Pr, наприкінці періоду це Tm і Yb, а в середині періоду Sm і Eu. Квантова теорія атомів дає цьому явищу пояснення, з якого випливає, що особливу стабільність мають стани такого атома або іона, у яких електронна оболонка (у розглядуваному випадку це *4f*-оболонка) або порожня, або цілком заповнена, або заповнена рівно наполовину.

Виходячи з цього можна пояснити і появу *аномальної валентності* у сполуках зазначених елементів. Так, якби церій мав «нормальну» валентність  $3+$ , то в його  $f$ -оболонці був би тільки *один*  $f$ -електрон. Однак з такою конфігурацією конкурує конфігурація з *порожньою*  $f$ -оболонкою, тобто у певних ситуаціях стає вигідним відірвати від іона Се ще один – четвертий електрон. У результаті виходить стан з чотиривалентним церієм, у якому  $f$ -оболонка порожня. Такий стан виявляється цілком «конкурентоспроможним», тобто він має енергію, близьку до енергії звичайного тривалентного стану.

Аналогічні міркування показують, що, наприклад, для сполук на основі ітербію замість валентності  $3+$ , за якої у  $4f$ -оболонці було б 13 електронів, може бути вигідним стан  $\text{Yb}^{2+}$ , у якому  $f$ -оболонка *цілком заповнена*, тобто  $n_f = 14$ . Так само й для європію з валентним станом  $\text{Eu}^{3+}$  конкурентним (і часто переважним) виявляється стан  $\text{Eu}^{2+}$  з *точно наполовину* заповненою  $f$ -оболонкою,  $n_f = 7$ .

Наявність близьких за енергією станів рідкісноземельних іонів із різною валентністю, які істотно різняться за властивостями, кардинально змінює характеристики відповідних речовин. Саме *нестійкість валентного стану* іона й зумовлює в кінцевому підсумку появу цілого особливого класу систем із *проміжною валентністю* і, у деякому окремому випадку, *важких ферміонів*.

Можливі ситуації для металів показано на рис. 4.17, а для напівпровідників – на рис. 4.18. *Звичайному стану* рідкісноземельної сполуки з *цілою валентністю*, тобто з цілим заповненням  $f$ -рівня на шкалі енергій, відповідає картина рівнів, показана на рис. 4.17, *а*. Видно, що для рідкісноземельного металу енергія  $f$ -рівня  $E_f$  набагато нижча від  $E_F$  – рівня Фермі. Відповідно, у напівпровіднику  $f$ -рівень розміщений у забороненій зоні, нижче від дна порожньої зони провідності, рис. 4.18, *а*.

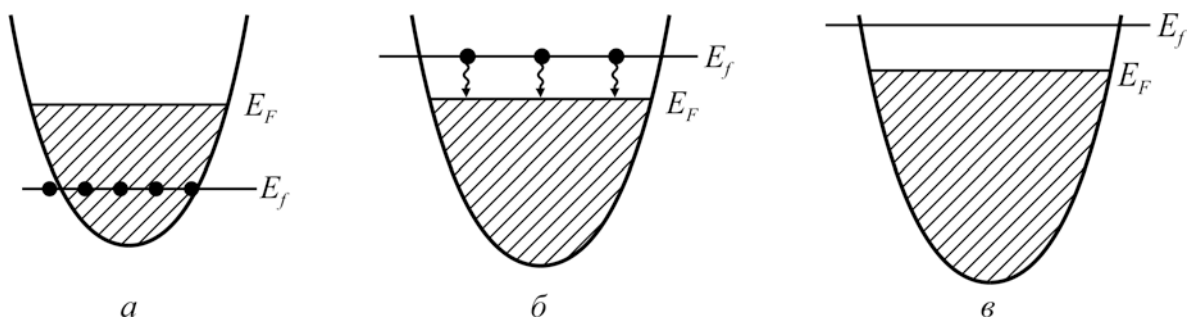


Рис. 4.17. Електронна структура  $f$ -металу, що ілюструє природу переходів зі зміною валентності: зона провідності, заповнена до рівня Фермі  $E_F$ , а  $f$ -рівень позначено як  $E_f$

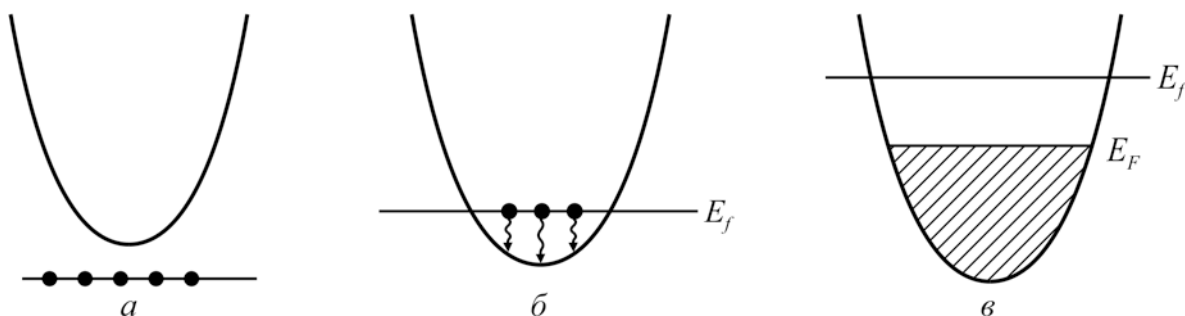


Рис. 4.18. Перехід зі зміною валентності сполуки, яка у вихідній фазі є напівпровідником з цілою валентністю

Системам із нестійкою валентністю відповідають ті випадки, коли  $f$ -рівень у металі  $E_f$  міститься *поблизу рівня* Фермі  $E_F$ , рис. 4.17, б (або *поблизу дна* зони провідності для напівпровідника, рис. 4.18, б). У такому разі зміна зовнішніх умов (підвищення тиску, зміна температури сполуки)  $f$ -рівень може *зрушуватися відносно зони провідності*. Так, зі збільшенням тиску він рухається вгору, немовби «спливає».

Якщо внаслідок такого зсуву  $f$ -рівень підніметься досить високо і перетне рівень Фермі у металі (див. рис. 4.17, б), або перетне дно зони провідності у напівпровіднику (рис. 4.18, б), то енергія електронів на зайнятому  $f$ -рівні стане *більшою*, ніж енергія деяких станів у зоні провідності, що розміщені між  $E_f$  і  $E_F$  і раніше порожніх. Проте це енергетично не вигідно, і тому електрони почнуть *переходити* з  $f$ -рівня на порожні стани в зоні провідності над рівнем Фермі, рис. 4.17, б.

Якби цих порожніх місць було надто багато – стільки, щоб вони вмістили всі електрони, які перейшли в зону з  $f$ -рівнів, то складалась би ситуація з порожнім  $f$ -рівнем. Однак у більш загальному випадку виникає ситуація з такою кількістю  $f$ -електронів, що зменшилася лише на один для кожного атома – порівняно з первісною ситуацією. Завдяки цьому в зоні провідності виявляється на один електрон (на кожний атом) більше, рис. 4.17, в (у напівпровідниках з рідкісноземельним електроном – рис. 4.18, в). Це відповідає *збільшенню на одиницю валентності відповідного іона*.

Зміна електронних станів приводить до кардинальної зміни властивостей речовини. Часто це перехід із магнітного у немагнітний стан. Якщо у вихідній ситуації (рис. 4.17, а) на  $f$ -рівні був один локалізований електрон, то це зумовило б значний прояв магнітних властивостей. У такій системі існували б локалізовані магнітні моменти, а зі зниженням температури вони могли б упорядковуватися, приводячи, наприклад, до феромагнетизму. Коли ж відбувся *валентний перехід* і електрон покинув  $f$ -рівень, то одночасно зникнув і локалізований магнітний момент, тому

ситуація, показана на рис. 4.17, в, відповідає вже звичайному *немагнітному металу*.

У випадку напівпровідника у вихідному стані зона провідності порожня (рис. 4.18, а), але після переходу (рис. 4.18, в) у зоні провідності виявиться досить багато електронів, що зможуть вільно рухатися у кристалі. Інакше кажучи, валентний перехід буде одночасно і переходом діелектрик–метал (див. розділ 9.4).

Є ряд систем, у яких новий стан електронів реалізується саме так, як було описано, тобто перехід зі зміною валентності не завершується цілком і зупиняється «на півшляху». Однак є також чимало сполук, що вже у звичайних умовах (за нормального тиску і температури) відразу перебувають у такому стані. Таких речовин відомо кілька сотень, і саме вони являють собою сполуки з нестійкою *f*-оболонкою. У цьому разі така *проміжна* фаза «не знає», скільки електронів їй вмістити, і тому проміжний стан демонструє особливі фізичні властивості. Саме у такому разі і формуються особливі електронні стани, що для сполук із проміжною валентністю виявляються як «напівважки» ферміони.

Таким чином, стан із проміжною валентністю виникає тоді, коли *f*-рівень розміщений поблизу рівня Фермі і формально заповнений лише частково. Наприклад, з експериментів встановлено, що у *середньому* на *f*-рівні перебуває 1/3 електрона. Звичайно, є можливість того, що у кристалі регулярно або хаотично розміщені атоми двох різних типів: з *f*-електронами і без них. Якщо *f*-електрон є на кожному третьому атомі, то у середньому на один атом припадає 1/3 *f*-електрона. Сполуки такого типу дійсно існують. До них належать, наприклад, важливі для електроніки сполуки  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  і  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ , а також добре відомий магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

За високих температур у  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  або  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  відбувається швидкий обмін електронами, тобто перехід  $\text{Eu}^{2+} \longleftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ , що й зумовлює електропровідність металевого типу. Однак за низьких температур ці електрони «замерзають» на деяких центрах і відбувається сегрегація валентності, тобто іони  $\text{Eu}^{2+}$  і  $\text{Eu}^{3+}$  тепер відрізняються один від одного і займають у решітці фіксовані місця, чергуючись певним чином. Таке «заморожування» електронних переходів є *фазовим переходом*, що супроводжується перебудовою кристалічної решітки з утворенням «надрешітки», а також зміною електричних властивостей. Саме такий перехід реально відбувається в магнетиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за температури 119 К. Цей перехід виявлено вже давно і, можливо, він став першим експериментально

вивченим переходом типу діелектрик–метал (див. розділ 9.4). Таким чином, кристали з проміжним значенням середньої валентності можуть бути влаштовані просто як чергування іонів з різною, але *цілою* валентністю. Такі речовини тепер називають речовинами зі *змішаною валентністю*.

Системи ж із *проміжною валентністю* влаштовані по-іншому. Всі іони, усі центри їх кристалічної решітки цілком еквівалентні. Концентрація таких центрів велика – їх стільки ж, скільки елементарних комірок, близько  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Тобто це не домішка, а концентрована система, і рідкісноземельний іон міститься у кожній такій комірці. Проміжне заповнення  $f$ -рівня, тобто *дробове* число  $f$ -електронів на один центр може відбутися в тому випадку, якщо кожен центр *повсякчасно змінює* свій стан: він то захоплює електрон на  $f$ -рівень, якусь частину часу (наприклад,  $1/3$ ) утримує його, а потім викидає у зону провідності. Тоді ймовірність знайти цей іон у стані з  $f$ -електроном буде становити  $1/3$ , а без нього –  $2/3$ , тобто у середньому ймовірність заповнення  $f$ -рівня і буде  $1/3$ .

Таку ситуацію ілюструє рис. 4.17, б. Якщо делокалізовані й локалізовані електрони рухаються так, як показано на рис. 4.16, б, то на цьому рисунку зображено саме цю ситуацію: *електрон рухається по зоні, потім захоплюється центром на орбіту, майже локалізовану, якийсь час обертається в ній і знову вискакує в зону провідності, щоб потім знову бути захопленим якимось іншим, а можливо і тим самим центром*.

Таким чином, у системах з проміжною валентністю всі центри еквівалентні, але на кожному з них відбуваються *валентні флуктуації*, що дають у середньому неціле заповнення  $f$ -стану. З квантово-механічного погляду це означає, що повна хвильова функція електрона  $\Psi$  є суперпозицією хвильових функцій  $f$ -стану  $\Psi_f$  і стану в зоні провідності  $\Psi_e$ , тобто  $\Psi = \alpha\Psi_f + \beta\Psi_e$ . «Ваговий коефіцієнт», з яким входить  $\Psi_f$ -функція, визначає імовірність знайти електрон на  $f$ -орбіталі, тому середня кількість  $f$ -електронів на кожен центр  $n_{ff} = |\alpha|^2$ . Такий процес постійних переходів електрона з  $f$ -стану в зону провідності і назад характеризує імовірність такого переходу, або час життя електрона в  $f$ -стані. Через співвідношення невизначеності  $\Delta t \cdot \Delta E = h$  кінцевий час життя стану означає невизначеність його енергії.

**Пояснення особливостей систем з важкими ферміонами.** Аномальне поведіння *теплоємності* (див. рис. 4.14) порівняно зі звичайними металами впливає з того, що у металах основні електричні властивості за температури  $T$  визначаються електронами у діапазоні енергій  $k_B T$  поблизу

рівня Фермі. Дійсно, у металах за температури  $T = 0$  всередині сфери Фермі всі стани зайняті, а поза нею, за енергій  $E > E_F$ , всі стани порожні. Із підвищенням температури починається розподіл електронів за енергіями, тобто деякі електрони здобувають надлишкову енергію і переходять у порожні стани над рівнем  $E_F$ . Відповідно, під рівнем Фермі залишаються дірки. При цьому істотно порушується *невелика* кількість станів електронів у діапазоні  $k_B T \ll E_F$ .

Однак у системах з важкими ферміонами кількість станів у смузі  $k_B T$  на *два-три порядки більша*, ніж у звичайних металах. Тому в стільки ж раз більше значення й коефіцієнта  $\gamma$  (див. табл. 4.1). Стають зрозумілими гігантські значення  $\gamma$ , що спостерігаються в системах з важкими ферміонами, а також трохи менші (внаслідок збільшення ширини  $f$ -зони), але все ж досить великі значення  $\gamma$  у сполуках із проміжною валентністю.

Щодо особливостей магнітних властивостей (див. рис. 4.15, *а*), то слід зазначити, що важкі ферміони нижче від деякої температури  $T^*$  виявляються виродженими, тобто займають свою «важку зону» відповідно до принципу Паулі, а вище за  $T^*$  вони не вироджені, тобто поведуться як електрони зі спіном, не обов'язково напрямленим по полю. Отже, подібні флуктуації вирівнюють заповнення різних підрівнів і припиняють зростання магнітного моменту, тобто приводять до насичення магнітної сприйнятливості  $\chi$ . Магнітні властивості важких ферміонів спричиняють і аномалії в температурному ході електроопору, рис. 4.15, *б*.

Таким чином, важкі ферміони виникають у таких системах, які містять недобудовані  $4f$ -оболонки (або  $5f$ -оболонки), коли такі оболонки нестабільні, тобто відчувається близькість валентної нестійкості. Ці ферміони мають рекордно великі значення ефективної маси, причому найважчі ферміони спостерігаються передусім у сполуках церію й урану – елементів, що містяться *на початку*  $4f$ - і  $5f$ -періодів. Серед речовин з важкими ферміонами є магнітні, є неупорядковані у нормальному стані, а є й надпровідники.

Механізм появи прямо на рівні Фермі зони важких електронів досить складний. Можна виокремити загалом різні можливості.

Одна з них – це ситуація, коли сам  $f$ -рівень виходить на рівень Фермі та в умовах низьких температур утворює *зону* внаслідок перемішування  $f$ -електронів з електронами провідності. У цьому варіанті важкі ферміони – це здебільшого самі  $f$ -електрони, що опинилися поблизу  $E_F$  і стали частково делокалізованими. Може відігравати роль і взаємодія  $f$ -електронів з іншими

збудженнями у кристалі: або з фононами, або з легкими електронами провідності, а може й між собою. Усі ці три типи взаємодій можуть призвести до додаткового *звуження* зони  $i$ , як наслідок, до *обважніння* маси.

У іншому дослідженому разі – *електрон-фононної взаємодії* – збільшення ефективної маси зумовлює «поляронний» ефект: електрон своїм полем деформує кристалічну решітку біля себе і потім рухається у кристалі, оточений «шубою» зі створеної ним же деформації решітки.

Аналогічна взаємодія з електронами провідності може призвести до утворення «електронного полярону» – подібної перебудови електронів поблизу важкого ферміону, що ще додатково збільшує його масу. Можливий механізм – «обважніння» за рахунок взаємодії  $f$ -електронів між собою. Саме взаємодія між електронами може зумовити навіть їх повну локалізацію, тобто те, що їх маса стане нескінченною (моттівський діелектрик). Але якщо цю межу локалізації не перевищено, а тільки наближено, то речовина може залишитися металом, але з дуже вузькою зоною  $i$  з великою ефективною масою носіїв заряду.

**Квантовий ефект Холла.** Ефект Холла широко використовується для дослідження електронних властивостей матеріалів і в сенсорній електроніці. Звичайний ефект Холла – один з методів вимірювання *концентрації* електронів або дірок у провіднику або напівпровіднику. Цей ефект, вже розглянутий у розділі 4.1, полягає у виникненні поперечної різниці потенціалу у пластинці електропровідного матеріалу із густиною току  $j$ , вміщеній у магнітне поле з індукцією  $B$  (див. рис. 4.3). Під дією сили Лоренца електрони відхиляються від прямої траєкторії і виникає поперечне електричне поле  $E$ . Коефіцієнт пропорційності між  $E$  і  $jB$  називається сталою Холла:  $R_H = B/(en)$ , де  $B$  – магнітна індукція,  $e$  – заряд електрона,  $n$  – концентрація носіїв заряду (електронів або дірок) у зразку. Ефект Холла виникає як за низьких, так і за високих температур.

Квантовий ефект Холла спостерігається в умовах *низьких температур* у *сильних магнітних полях* та у *квазідвовимірному (2D) електронному газі*. В залежності від умов експерименту розрізняють *звичайний* квантовий ефект Холла (що призводить до квантування постійної Холла), *інтегральний* квантовий ефект Холла і *дробовий* квантовий ефект Холла (квантування зумовлено рівнями Ландау).

Відповідно до класичного опису, вільна заряджена частинка масою  $m$  у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції  $B$ , рухається

по колу радіуса  $r = m\nu/Be$ , обертаючись з частотою  $\omega = Be/m$ . У твердому тілі електрон має зіткнення з атомами (іонами) ґратки. Частота зіткнень  $\nu_{\text{зт}} = \tau^{-1}$ , де  $\tau$  – час вільного пробігу. Рух електрона по колу у магнітному полі відбувається у випадку, коли  $\omega/2\pi \gg \nu_{\text{зт}}$  тобто,  $Be/2\pi m \gg \tau^{-1}$ . Але ця умова виконується тільки за невисоких температур ( $\hbar\omega \gg k_B T$ ) та у досить *сильних* магнітних полях.

Описувати рух у таких полях необхідно з використанням квантово-механічного підходу. Характер руху часток у сильних магнітних полях значно відрізняється від класичного, особливо у  $2D$ -системах (тонких плівках). Як уже відзначалося, класична частинка рухається у магнітному полі по коловій траєкторії. Але для квантової частини, коли вона рухається в обмеженій ділянці, поняття траєкторії не існує. Оскільки рух частинки у магнітному полі обмежений, цей рух можна порівняти із рухом електрона у потенціальній ямі кінцевої глибини. Як показує розв'язання рівняння Шредінгера, рух у площині, перпендикулярній до вектора магнітної індукції  $B$ , обмежується колом радіуса  $r = \sqrt{\frac{\hbar}{Be}}$ . Енергія такого руху, як і всякого обмеженого руху, допускає квантування.

Відповідно до рішення рівняння Шредінгера, можливі значення енергії дискретні:

$$E_m = \hbar\omega (m + 1/2),$$

де  $m = 0, 1, 2 \dots$ . Ці значення енергії називаються *рівнями Ландау*.

Якщо вектор  $B$  спрямовано уздовж осі  $z$ , перпендикулярної до площини  $2D$ -електронного газу (як на рис. 4.3), то можливі значення енергії руху вздовж осі  $z$  – це розмірні рівні  $E_n$ , а можливі значення енергії руху в площині  $xy$  – це рівні Ландау  $E_m$ . Повна енергія електронів  $2D$ -газу дорівнює сумі:  $E = E_n + E_m$ .

Отже, енергія  $2D$ -газу (макроскопічної системи) у досить сильному магнітному полі *цілком квантована* – так само, як і для атомів, квантових точок та інших мікрооб'єктів). Існуванням рівнів Ландау пояснюється квантуванням постійної Холла. Цей ефект – один з макроскопічних проявів квантових властивостей речовини; він має важливе прикладне значення. Спостерігається ефект в умовах дуже низьких температур ( $T \sim 1$  К) і у сильних полях ( $\sim 5$  Тл).

У ще більш сильних магнітних полях виявляється *дробовий* квантовий ефект Холла, що зв'язаний з кардинальною перебудовою



внутрішньої структури двовимірної електронної системи. Коли ефект Холла вимірюється за низьких температур і у зразку, що містить двовимірний електронний газ, у якому електрони здатні рухатися тільки у межах площини, виявляється, що опір Холла відхиляється від класичного поведіння. У разі досить високих полів на графіку залежності напруги Холла від магнітного поля (рис. 4.19, б) спостерігається ряд плоских сходинок (плато). Саме це явище і назвали *квантовим ефектом Холла*.

На самих плато (тобто на плоских сходінках) напруги Холла *поздовжня напруга* стає нульовою. Опір Холла на ділянках, що відповідають плато сходинок, виявляється квантованим і рівним

$$R_H = h/(ae^2),$$

де  $h$  – стала Планка,  $a$  – деяке ціле число. Такий ефект називається *інтегральним квантовим ефектом Холла*. Він незалежний від властивостей матеріалу.

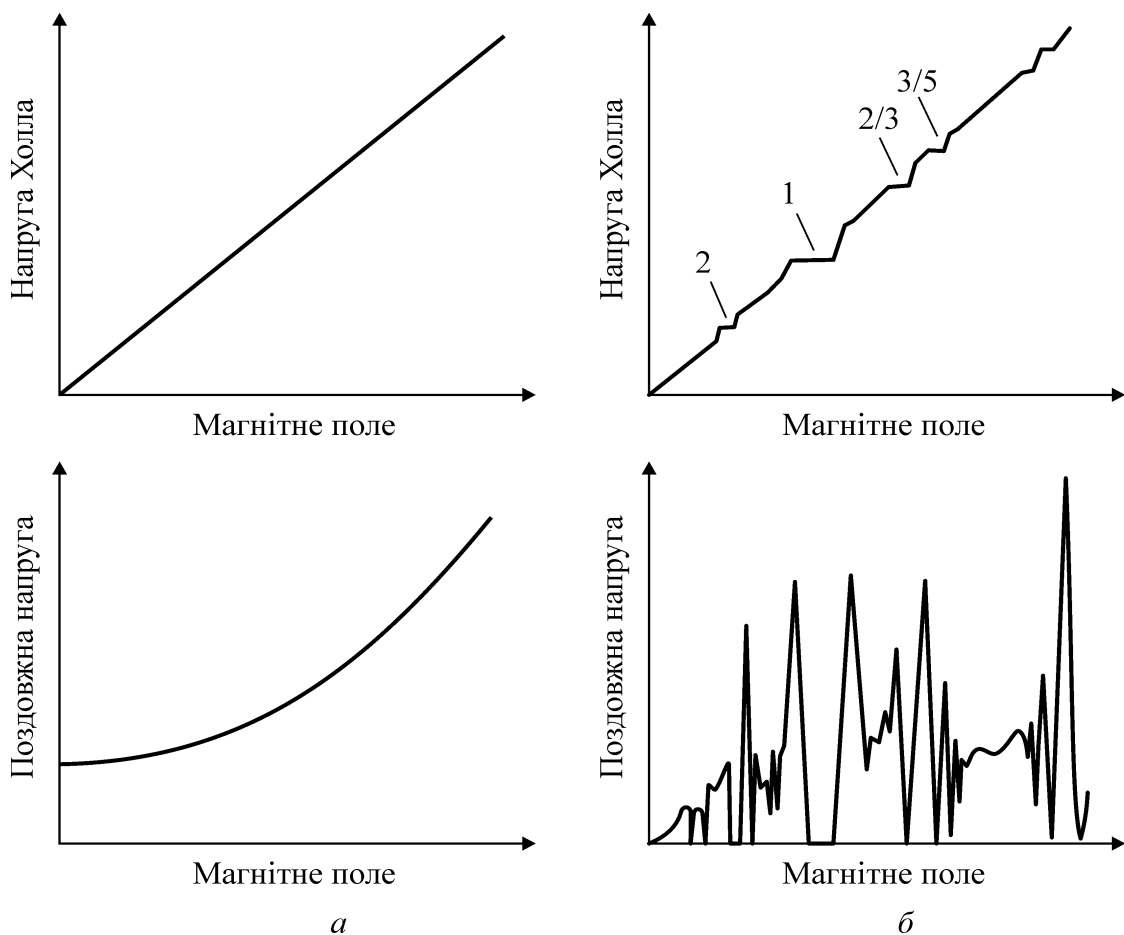


Рис. 4.19. Порівняльна характеристика класичного (а) і квантового (б) ефектів Холла

Квант опору  $h/e^2$ , обмірюваний багаторазово з високою точністю із використанням квантового ефекту Холла, використовується натеper як «стандарт опору». Крок квантування  $a$  може приймати дробові значення,

такі, як  $1/3$ ,  $2/3$ ,  $2/5$ ,  $3/5$  і т.д. Взагалі параметр  $a = p/q$ , де  $p$  и  $q$  – цілі числа, причому  $q$  – непарні числа. Явище одержало назву *дробового квантового ефекту Холла*. Цей ефект обумовлений взаємодією електронів між собою, оскільки він спостерігається тільки в ультра-сильних магнітних полях, коли область локалізації електрона у магнітному полі стає малою, а її щільність стає високою.

Іншою ознакою квантового ефекту Холла (крім квантування опору  $R_H$ ) є те, що *магнітоопір*  $R$  знижується до гранично малих значень. Наявність «холлівського плато» за значенням  $i = 1/3$ , наприклад, говорить про те, що енергія електронної системи у розрахунку на одну частинку повинна випробувати стрибок, коли заповниться точно  $1/3$  рівня Ландау. Інакше кажучи, у спектрі енергії електронів при заповненні рівня на  $1/3$  повинен бути зазор.

Обидва ефекти зв'язані між собою.

Зникнення *поздовжнього* опору  $R$  є ознакою відсутності розсіювання енергії в системі. Це означає, що між основним станом системи і її першим збудженим станом повинний існувати енергетичний зазор. Саме це і дозволяє пояснити квантовий ефект Холла. Електрони, що рухаються *перпендикулярно* до магнітного поля, під дією сили Лоренца змушені змінювати траєкторії руху на кругові орбіти. Вони виконують *циклотронний рух* з кутовою частотою  $\omega_c = eB/m$ , називаною *циклотронною частотою*, де  $m$  – маса електрона. Тому дозволені енергетичні стани для таких електронів і стають квантованими.

Такі квантовані рівні енергії відомі як рівні Ландау; вони описуються рівнянням  $E_a = (a + 1/2) \hbar\omega_e$  з параметром  $a = 1, 2, 3, \dots$ . В ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ, ці рівні мають форму  $\delta$ -функції, як це показано на рис. 4.20, *а*. Електрони можуть знаходитися тільки на енергетичних рівнях Ландау, але не в проміжках між ними. Відстань між сусідніми рівнями визначається *циклотронною енергією*  $\hbar\omega_e$ . З підвищенням температури двовимірний електронний газ стає «не-ідеальним» і рівні Ландау розширюються (рис. 4.20, *б*). Тому для спостереження помітних рівнів потрібні досить низькі температури – відповідно до умови  $k_B T \ll \hbar\omega_e$ .

Саме існування зазорів між енергетичними рівнями електронів у магнітному полі і є основною умовою для виникнення квантового ефекту Холла. Справа в тім, що випадок двовимірного електронного газу істотно відрізняється від тривимірного газу електронів, що вільно рухаються в

трьох вимірах. Рух у третьому вимірі, уздовж магнітного поля, призводить до додавання деякої кількості енергії до енергії рівнів Ландау і до заповнення, таким чином, зазорів між ними. Тому під час руху носіїв заряду у трьох вимірах не спостерігається ніяких енергетичних зазорів, і передумови появи квантового ефекту Холла послабляються.

Крім двовимірності електронного газу необхідною умовою для експериментального спостереження квантового ефекту Холла є наявність у зразку, що досліджується, структурних недосконалостей або домішок. Саме вони викликають необхідне для спостерігання ефекту розширення дозволених енергетичних зон біля рівнів Ландау, як то показано на рис. 4.20, б.

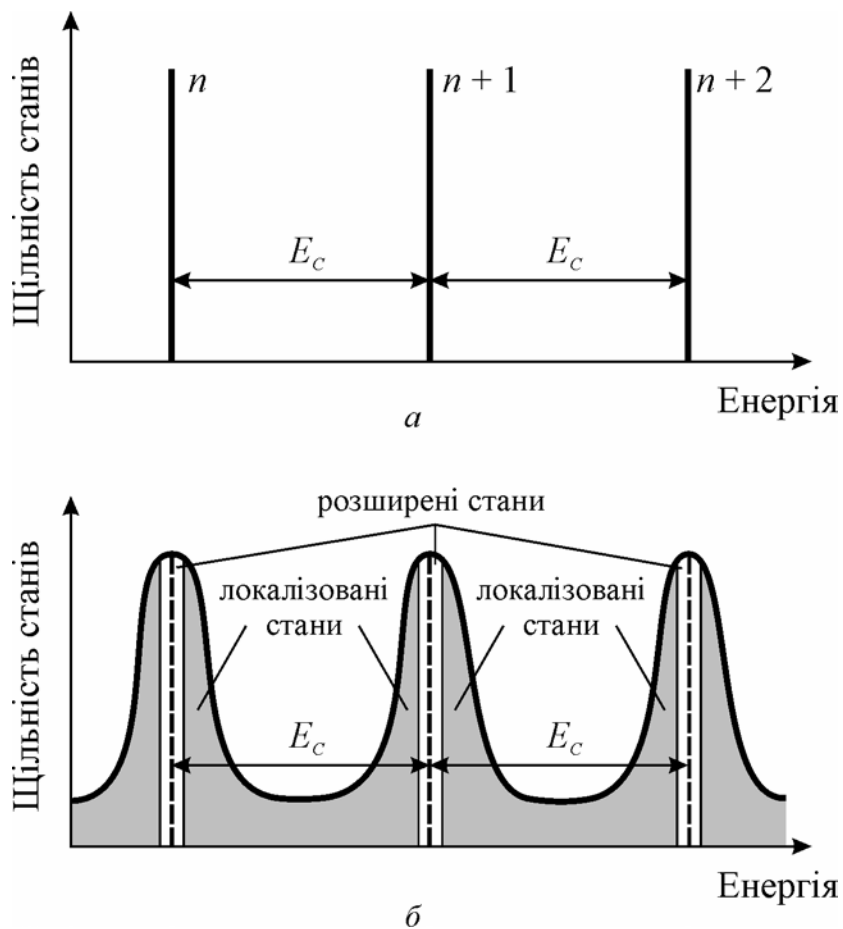


Рис. 4.20. Рівні Ландау: а – в ідеальній системі, що містить двовимірний електронний газ; б – розширення енергетичних зон біля рівнів Ландау у розупорядкованій системі

Структурні дефекти перетворюють окремі тонкі рівні Ландау в смуги розширених станів, відділених смугами локалізованих станів. Слід зазначити, що *електрони самих локалізованих станів не беруть участь у переносі носіїв заряду через структуру. Тільки електрони, що знаходяться у розширених станах здатні брати участь у переносі заряду. Границю між локалізованими і розширеними станами називають границею рухливості.*

Розширені стани оточують дефекти і простираються уздовж поверхневої границі зразка, формуючи так називані *граничні стани*, що являються фактично одномірними каналами для електричного струму. Реальні зразки можуть мати складну топологію границь таких провідних каналів, яка відтворює рельєф зміни потенційної енергії.

Оскільки енергія Фермі  $E_F$  змінюється зі зміною магнітного поля, то вона може лежати як всередині смуги розширених станів, так і в межах діапазону локалізованих станів

1. Коли  $E_F$  змінюється у межах діапазону енергій локалізованих станів, то кількість електронів, що беруть участь у транспорті носіїв заряду, залишається постійною. Крім того, перенос носіїв заряду відбувається *без розсіювання енергії* (дисипативно). У результаті звичайний (поперечний) опір Холла є постійним, але поздовжній опір різко змінюється та за деяких значень магнітного поля може звертатися в нуль (рис. 4.20, б).

2. Рівень Фермі лежить в області рухливих станів поблизу піку  $N$ -го рівня Ландау. Протікання по рухомих станах відбувається в смузі шириною  $k_B T$  поблизу рівня Фермі і супроводжується максимальною дисипацією. Концентрація носіїв в області рухливих станів на  $N$ -му рівні змінюється від 0 до  $N_H$  по міру проходження рівнем Фермі області рухомих станів. Цьому відповідає перехідний ділянку між плато холлівського опору з сусідніми значеннями  $N$  і  $N + 1$ .

Кванти магнітного потоку – це елементарні частинки, за допомогою яких магнітне поле взаємодіє із системою електронів. Для пояснення дробового квантового ефекту Холла необхідно припустити часткове заповнення рівнів Ландау. Крім того, інші енергетичні зони у разі часткового заповнення рівня Ландау повинні мати іншу, відмінну від рівнів Ландау природу. Походження дробового квантового ефекту Холла зв'язано із взаємодією між електронами. Тому він називається ефектом «багатьох часток», або ефектом електронної взаємозалежності: електрони, будучи ідентично зарядженими частинами, уникають розташовуватися близько друг до друга. У результаті відштовхування електрони займають не всі, а лише частину рівнів Ландау у зразку, для того щоб триматися якнайдалі від своїх сусідів. Фактор заповнення  $1/3$ , наприклад, означає, що тільки третина рівнів Ландау зайнята.

Якщо ж, однак, ще один електрон додається до одного з незаповнених рівнів, то енергія його відштовхування буде помітно

більшою, тому що він буде ближче до своїх сусідів, чим всі інші електрони. Таким чином, спостерігається енергетичний зазор між частково зайнятим станом і станом, розташованим вище. Через структурні дефекти локалізовані стани формуються у зазорі. Якщо енергія Фермі доходить до цього проміжку, то опір зразка падає до нуля, як і у випадку інтегрального ефекту.

Часткове заповнення рівнів Ландау означає, що електрони в двовимірному електронному газі, поміщеному в сильне магнітне поле, конденсуються в новий колективний стан – у квантову рідину. Квант магнітного потоку й електрон *співіснують як квазічастинка*, що несе дробовий заряд. Такі частинки не підкоряються ні статистиці Фермі–Дірака, ні статистиці Бозе–Ейнштейна.

Більшість квантових ефектів спостерігаються у мікроскопічних умовах, але квантовий ефект Холла є *макроскопічним квантовим ефектом*. Він дозволяє вимірювати фундаментальні фізичні постійні з тією ж точністю, що і в прецизійних і вельми складних експериментах фізики елементарних частинок завдяки дивовижній стабільності квантованого опору Холла. Оскільки квантовий ефект Холла не залежить від розмірів зразків, впливу меж (границь), а також ступеня досконалості структур (тобто наявності великої кількості домішок і дефектів), не залежить від типу матеріалу, в якому знаходиться  $2D$ -електронний газ, не залежить від температури і сили вимірювального струму, а визначається виключно фундаментальними фізичними постійними, то стало можливим використання квантового опору Холла у якості еталону.

#### **4.7. Надпровідність металів і сплавів**

Надпровідність є одним з «кооперативних» ефектів в ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити у межах простих моделей «незалежних електронів». У мікроелектроніці надвисоких частот надпровідність цікава в тому сенсі, що у надпровідниках відсутній скін-ефект, і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джозефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

Надпровідність було виявлено близько 100 років тому під час порівняння опору провідників платини і ртуті. Зміну електричного опору  $\rho$

під час глибокого охолодження як ртуті (Hg), що є надпровідником, так і платини (Pt), що не належить до надпровідників, показано на рис. 4.21 (по осі абсцис відкладено абсолютну температуру, а по осі ординат – відношення питомого опору за певної температури до питомого опору  $\rho$  за  $T = 273$  K).

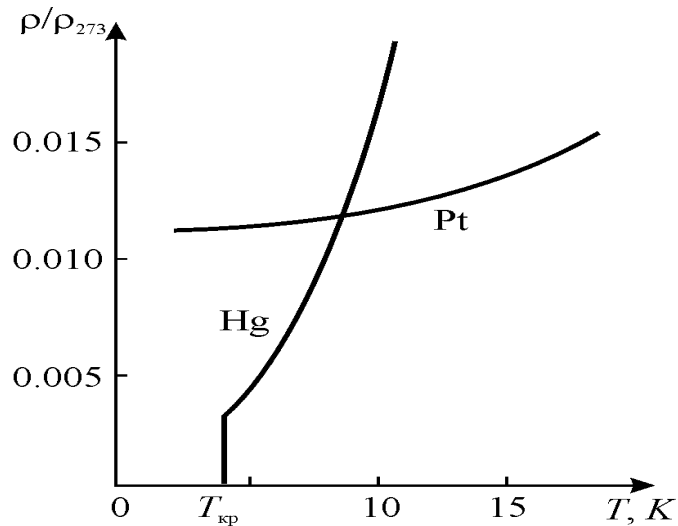


Рис. 4.21. Порівняння температурної залежності відносного питомого опору платини і ртуті

Температурний хід опору надпровідника показує, що за температури, нижчої від критичної, його опір перетворюється в нуль:  $\rho = 0$  (відповідно електропровідність  $\sigma = \infty$ ). Це явище було вперше виявлено у ртуті за температури  $T_k \sim 4$  K, але в деяких металах і сплавах температура фазового перетворення у надпровідний стан вища: для свинцю  $T_k \sim 7$  K та для ніобію  $T_k \sim 9$  K. У сплаві  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  температура переходу  $T_k \sim 18$  K. У сплаві  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  відзначалася найбільша досягнута у металах температура надпровідного фазового переходу:  $T_k \sim 23$  K.

Теорія металевих об'ємних (3D – тривимірних) надпровідників була створена набагато пізніше, відповідно до цієї теорії температура надпровідного переходу не може перевищувати 25 K. Це впливає з механізму електрон-фононної взаємодії у 3D структурі, у результаті якої можуть утворюватись *куперівські пари* електронів, що здатні поширюватися у кристалічних решітках металів без втрат енергії.

І дійсно, у результаті багаторічних досліджень ні в чистих металах, ні в металевих сплавах не вдалося досягти більш високої температури надпровідного фазового переходу. Тому впровадження надпровідників в енергетику, електротехніку і мікрохвильову техніку неодмінно потребує охолодження відповідних пристроїв до *температури рідкого гелію*. Ця обставина призводить до дуже високої вартості криогенних пристроїв.

Проте як у кріоелектротехніці та кріоенергетиці, так і в кріоелектроніці та кріомедичній апаратурі застосовувалися і застосовуються надпровідні сплави типу  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  з гелієвим охолодженням.

У *мікрохвильовій кріоелектроніці*, однак, використовують переважно металевий ніобій (у резонаторах і хвилеводах). У пристроях, побудованих на ефекті Джосефсона, застосовують свинець, олово та інші чисті метали-надпровідники, що охолоджуються рідким гелієм. Сучасний перехід кріоелектронних приладів до охолодження електронних і електротехнічних пристроїв у 100 разів є більш економічним рідким азотом (77 К), став можливим після відкриття ефекту *високотемпературної надпровідності*.

**Нульовий опір надпровідників.** Температуру фазового переходу у надпровідний стан називають *критичною температурою*  $T_k$ . Серед найбільш відомих чистих металів–надпровідників часто використовують свинець, ніобій та деякі інші. Найкращі (за звичайних умов) металеві провідники, такі як мідь, золото, срібло, опір яких за температури 300 К є мінімальним порівняно з іншими металами, надпровідниками не становляться. За низьких температур є лише *кріо*провідники: берилій у рідкому азоті та алюміній у рідкому гелії.

Більшу частину класу надпровідників становлять сплави і різні багатокомпонентні сполуки; їх загальна кількість сягає кількох тисяч і продовжує збільшуватися. Про це, зокрема, свідчить і кількість речовин, що входять до сім'ї високотемпературних надпровідників, яку складають складні три-, чотири- і навіть п'ятикомпонентні сполуки. Натепер завдяки техніці високих тисків уже вдалося перевести у надпровідний стан і такі справжні діелектрики, як твердий азот і кисень, причому фізики очікують найвищої  $T_k$  у твердому водні (поки що надпровідного стану «металевого водню» не досягнуто).

**Вплив магнітного поля.** Було встановлено, що надпровідність руйнується не тільки від підвищення температури, але й під дією магнітного поля, яке також названо критичним  $H_k$ . Цей вплив показано на рис. 4.22 у вигляді фазової діаграми: залежності надпровідного стану  $S$  і нормального стану  $N$  від «нормалізованої» температури (відношення  $T/T_k$ ) та «нормалізованого» магнітного поля  $H/H_k$ . Цей графік характерний для надпровідників *першого роду*. Для надпровідників *другого роду*, які тут не розглядаються, ситуація щодо впливу магнітного поля значно складніша.

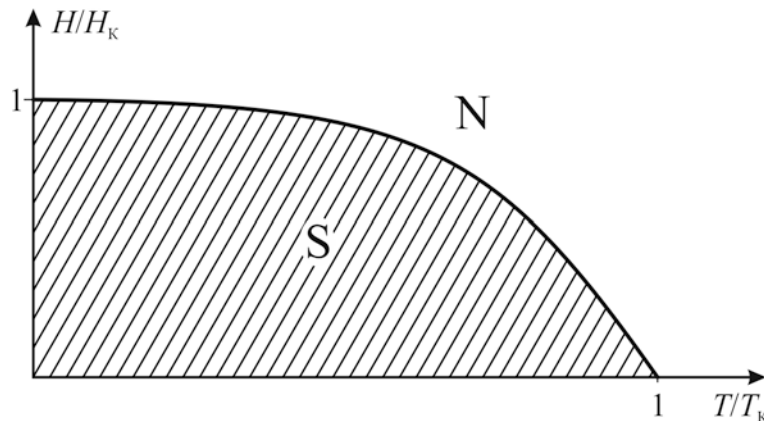


Рис. 4.22. Фазова діаграма надпровідника – залежність існування надпровідної фази  $S$  від відносної температури  $T/T_K$  та відносного магнітного поля  $H/H_K$ ; показана границя надпровідної  $S$  і нормальної  $N$  фаз

Надпровідний стан реалізується за низьких температур та невеликих магнітних полів. Річ у тім, що магнітне поле впливає на орієнтацію спінів електронів (для надпровідності спіни електронів, що взаємодіють, повинні мати протилежну орієнтацію).

**Ефект Мейсснера.** Надпровідник у разі зменшення температури нижче від критичної  $T_K$  повністю витискує із себе магнітне поле. Класична надпровідність є несумісною з магнітним полем.

Якщо «ідеальний провідник» (що не є надпровідником) піддається впливу постійного магнітного поля, що проникає через нього, рис. 4.23, *а*, а потім охолоджується близько до «стану нульового опору», то можна очікувати, що магнітне поле залишиться таким же, рис. 4.23, *б* (у цьому уявному експерименті береться до уваги, що провідник діамагнітний).

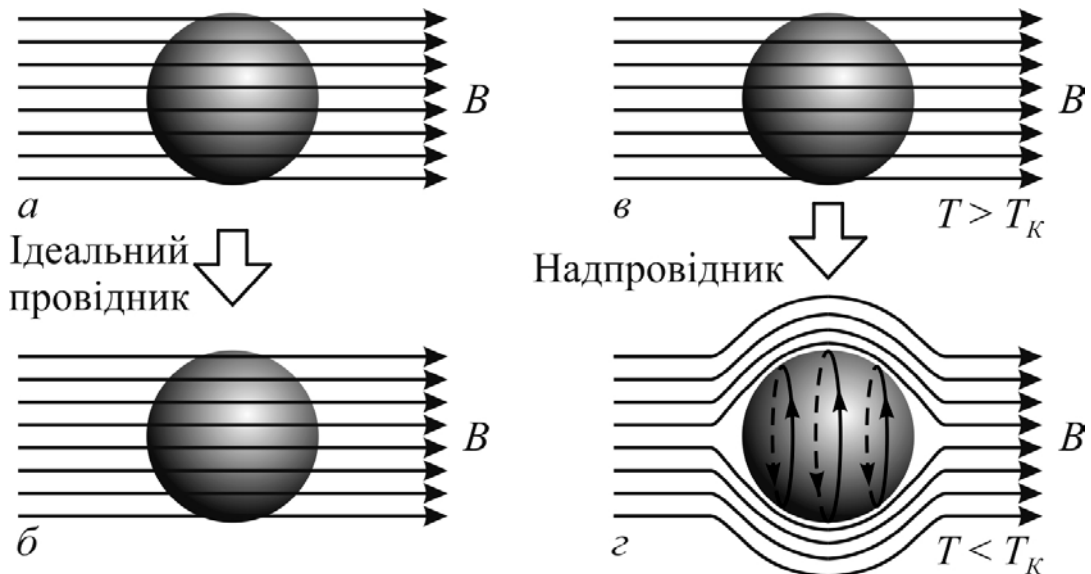


Рис. 4.23. Діаграма ефекту Мейсснера, силові лінії магнітного поля представлені стрілками: *а* – ідеальний провідник за підвищеною температурою; *б* – той же провідник за дуже низької температури; *в* – надпровідник вище  $T_K$ ; *г* – надпровідник нижче  $T_K$



Але магнітна поведінка надпровідника зовсім відмінна від «ідеального провідника», рис. 4.23, в, г. Будь-яка присутність магнітного поля абсолютно виключається, коли відбувається зміна фази у надпровідний стан. Витіснення магнітного поля з надпровідника, коли метал проходить від нормального у надпровідний стан є ефект Мейсснера.

Як показано прямими експериментами, за температури  $T < T_K$  у зовнішньому магнітному полі, незалежно від того, як виникає надпровідний стан, усередині надпровіднику намагніченість завжди відсутня:  $\mathbf{B} = 0$ . В іншому випадку, цей результат розглядається як нульова магнітна проникність надпровідника, тобто  $\mu = 0$ . Це ясно показує, що надпровідність як явище, абсолютно відмінне від "ідеального провідника". Надпровідність може існувати тільки тоді, коли магнітне поле менше від критичного значення поля ( $H < H_K$ ), і це не залежить від попередньої історії зразку. Відповідний рівноважний стан є термодинамічно стабільним, і його можна охарактеризувати у межах термодинамічних підходів.

Отже, можна зробити важливий висновок: надпровідність – це такий стан електропровідних систем, у якому одночасно і завжди виконуються дві умови:

$$\rho = 0,$$

$$\mu = 0.$$

Одно з теоретичних пояснень ефекту Мейсснера виходить із рівнянь Лондонів. Вони показують, що магнітне поле експоненціально загасає всередині надпровідника вже на відстані 20...40 нм. Це явище описується у термінах параметра, званого *лондонівська глибина проникнення*.

У досить сильному магнітному полі надпровідність зникає, рис. 4.22. Надпровідники можна розділити на два класи, відповідно до того, як відбувається магнітне руйнування надпровідності. У надпровідниках I типу надпровідність руйнується стрибком, коли сила прикладеного поля підіймається вище деякого критичного значення  $H_K$ . У надпровідниках II типу підвищення прикладеного магнітного поля більшого за критичне значення  $H_{K1}$  призводить до *змішаного стану*, в якому великий магнітний потік може проникати у матеріал, але, у цілому, надпровідність може залишатися до тих пір, поки цей струм не стане надто великим. Хімічно чисті метали-надпровідники (за винятком ніобію) належать до типу I, у той

час як більшість надпровідних з'єднань належать до надпровідників типу II.

**Аномалія теплоємності в околі переходу.** Енергію та ентропію надпровідника доцільно виражати через магнітні взаємодії, оскільки, по-перше, саме магнітне поле  $\mathbf{H}$  здатне зруйнувати надпровідність і, по-друге, поверхневі струми надпровідника створюють магнітний момент  $\mathbf{M}$ , який повністю компенсує прикладене до надпровідника магнітне поле.

Джерелами магнітного моменту можуть бути як макроскопічні, так і мікроскопічні електричні струми. Відповідно до ефекту Мейсснера, магнітної індукції у надпровіднику немає:  $\mathbf{B} = 0$ , і тому магнітний момент масивного зразка надпровідника  $\mathbf{M} = \mu_0 \mathbf{H}$ , де  $\mu_0$  – константа розмірності у системі СІ. У разі прикладання магнітного поля робота запасається у вигляді вільної енергії  $F_S(\mathbf{H})$ :

$$F_S(\mathbf{H}) = F_S(0) + \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H}^2.$$

Критичне поле  $\mathbf{H}_k$  переводить надпровідник у нормальний стан, коли надпровідність зникає і система стає нормальною з енергією  $F_N$ , отже,

$$F_S(\mathbf{H}_k) = F_N(0),$$

де  $F_N(0)$  – вільна енергія нормального металу без прикладеного ззовні поля. Тому справджується рівняння

$$F_N(0) - F_S(\mathbf{H}_k) = \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H}_k^2.$$

Це рівняння показує, що критичне магнітне поле  $\mathbf{H}_k$  масивного зразка надпровідника можна обирати як міру вигідності надпровідного стану системи за температури  $T < T_k$ . Це поле визначає різницю енергій обох станів і тому називається *критичним термодинамічним полем*. Експеримент дає таку температурну залежність:

$$H_k(T) = H(0)(1 - T^2/T_k^2).$$

Згідно з термодинамікою, теплоємність  $C$ , що залежить від температури, виражається формулою

$$C(T) = T \cdot \partial S / \partial T,$$

де  $S$  – ентропія. За означенням вільна енергія  $F$  залежить від внутрішньої енергії  $U$  та ентропії:  $F = U - TS$ .

Розрахунки показують, що у точці температурного фазового переходу в надпровідний стан теплоємність змінюється стрибком. Це підтверджують й численні експерименти, рис. 4.24. Дійсно, максимум теплоємності надпровідників у точці переходу існує, і виникає він на фоні очікуваного для

металів лінійного зростання  $C(T)$ . У звичайному металі електрони як частинки з напівцілим спіном підлягають статистиці Фермі і  $C \sim T$ .

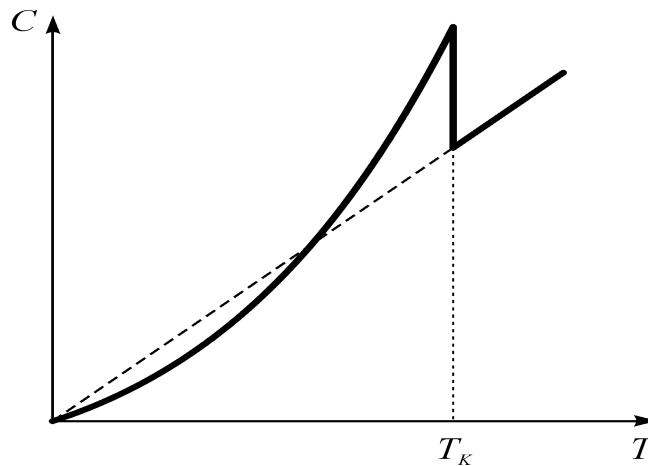


Рис. 4.24. Температурна аномалія теплоємності надпровідника під час переходу в нормальну фазу

Примітним фактом є не лінійна, а параболічна ( $C \sim T^3$ ) залежність теплоємності від температури, нижчої за температуру фазового переходу – тобто у надпровідній фазі. Цей факт прямо вказує на те, що статистика електронів у надпровіднику змінюється – це вже статистика Бозе, характерна для частинок із цілим спіном, якими й є *куперівські пари електронів*.

**Квантування магнітного потоку.** Якщо взяти кільце з магнітного матеріалу і за допомогою магнітного поля індукувати у ньому струм (ефект Фарадея), то цей струм буде текти нескінченно довго, бо у кільці немає опору. Щоб створити такий струм, необхідно за температури, вищої за температуру переходу ( $T > T_K$ ) надпровідне кільце у розмістити зовнішньому магнітному полі так, щоб силові лінії поля перетинали кільце (рис. 4.25, а).

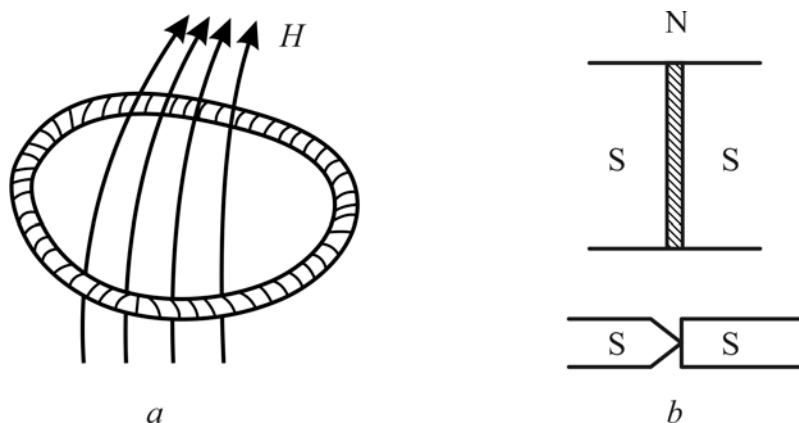


Рис. 4.25. Квантові властивості надпровідності: а – заморожений магнітний потік у надпровідному кільці; б – схематичне представлення джозефсонівських контактів

Потім температура знижується так, що стає меншою за  $T_K$ , і джерело, що створювало магнітне поле, вимикається. У момент вимкнення магнітний потік почне зменшуватись і індукувати у кільці ЕРС, яка внаслідок замкнутості «кільцевої мережі» згенерує струм у кільці. Цей струм буде перешкоджати зменшенню магнітного потоку, тому після вимкнення зовнішнього джерела магнітного поля *магнітний потік залишиться на тому ж рівні*, бо буде визначатися вже полем струму надпровідного кільця.

Якби кільце мало опір  $R$ , то після вимкнення зовнішнього поля струм у кільці з індуктивністю  $L$  зник би за час  $\tau \sim R/L$  із часовою залежністю  $\exp(-t/\tau)$ . Оскільки у надпровіднику  $R = 0$ , то  $t = \infty$ . Це означає, що магнітний потік став «замороженим» завдяки струму в надпровідному кільці. Більш того, «заморожений» магнітний потік набуває не довільного значення, а лише значень, кратних  $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс/см}^2$ . Це – фундаментальна константа «квант магнітного потоку», яка може бути виражена через інші фундаментальні константи:  $\Phi_0 = hc/2e$ . Квантування магнітного потоку однозначно свідчить про квантову природу явища надпровідності.

**Ефекти Джозефсона** також свідчать про квантову природу надпровідності. Таких ефектів два (стаціонарний і нестаціонарний), і обидва вони належать до *слабкої надпровідності* – такої, коли два напівпровідники з'єднані якимось *не-надпровідним* прошарком. Таким «слабким з'єднанням» може бути як тунельний перехід, так і тонко-плівкове звуження, і, нарешті, просто торкання одного надпровідника до іншого з малою площиною дотику, рис. 4.25, б).

*Стаціонарний ефект Джозефсона* – це проходження *невеликого* струму через слабке з'єднання, можливе навіть у тому разі, коли слабкий зв'язок не являє собою діелектричний прошарок. Слабкий зв'язок не спричиняє електричного опору, оскільки рух електронів в обох надпровідниках, незважаючи на їх «роз'єднання», зумовлюється *узгодженим когерентним рухом* їх електронів. Слабке з'єднання не заважає надпровідним електронам бути в *єдиному квантовому ансамблі*. Інакше кажучи, хвильова функція електронів здатна проникати крізь слабке з'єднання однієї надпровідної ділянки в іншу – тобто спостерігається інтерференція. Надпровідні електрони макроскопічного тіла (яким є надпровідник) можна описати єдиною хвильовою функцією (як і електрони окремих атомів).

*Нестационарний ефект Джозефсона* – це збільшення електричного струму через слабе з'єднання таким чином, щоб на ньому з'явилась напруга  $V$ . Тоді у цій напрузі, крім постійної складової, з'являється й *змінна складова*, яка визначається частотою  $\nu$ , що пов'язана з величиною напруги співвідношенням:  $h\nu = 2eV$ . Частота цієї генерації дуже велика (знаходиться у діапазоні НВЧ) і лінійно залежить від прикладеної напруги. Тому нестационарний ефект Джозефсона використовують для генерації мікрохвиль у гігагерцевому діапазоні.

**Електрон-фононна взаємодія.** У надпровідниках спостерігається ізотопічний ефект – тобто температура фазового переходу залежить від *маси іонів* кристалічної ґратки. Цей експеримент однозначно вказує на активну *участь решітки* – коливань її іонного остова – у створенні надпровідного стану. Відповідно до результатів теоретичного аналізу, взаємодія між електронами та коливаннями кристалічної решітки може зумовити додаткову взаємодію між електронами. За певних умов ця взаємодія має характер притягання. Якщо притягання сильніше за міжелектронне кулонівське відштовхування, то у провіднику виникає ефективне *притягання* між носіями, результатом якого й буде надпровідність – як більш упорядкований стан (з меншою енергією).

Для спрощеного аналізу взаємодії електронів і фононів спочатку припустимо, що метал має температуру  $T = 0$ , тобто теплових фононів немає (вважається, що решітку ніщо не збурює, або з нею ніщо не взаємодіє). Коли ж у кристалічній решітці рухається електрон, який має хвильовий вектор  $k_1$ , то він може «налетіти» на нерухомий іон і завдяки процесу розсіяння перейти в інший енергетичний стан з хвильовим вектором  $k_1'$ . У такому випадку кажуть, що електрон «народив» фонон (до розсіяння електрона на решітці фонона не було). Решітка є трансляційно-інваріантною, і тому в ній має виконуватись закон збереження імпульсу:

$$k_1 = k_1' + q.$$

Далі цей фонон може поглинути інший електрон із хвильовим вектором  $k_2$ , змусивши його перейти у стан  $k_2'$ . Оскільки фонон «народився» і «зник», то мають бути однаковими спільні імпульси електронів до і після розсіяння:

$$k_1 + k_2 = k_1' + k_2'.$$

Водночас вважають, що таке розсіяння відповідає електрон-електронному процесу, або, інакше, електрон-електронній взаємодії, яку можна охарактеризувати діаграмою, показаною на рис. 4.26, а.

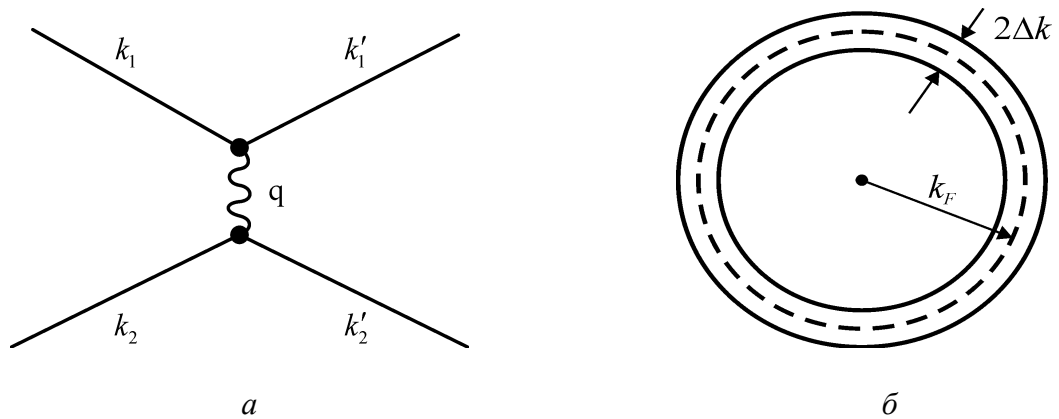


Рис. 4.26. Взаємодія електронів у надпровідниках: а – схема, що пояснює електрон-фононну взаємодію; б – схематичне зображення поверхневого шару Фермі у металі, в якому можлива взаємодія куперівських електронів.

У той момент, коли електрон переходить зі стану  $k_1$  у стан  $k_1'$ , виникає коливання електронної густини з частотою

$$\nu = [E(k_1) - E(k_1')]/h,$$

де  $E(k_1)$  і  $E(k_1')$  – енергії початкового і кінцевого станів електрона.

Припустімо, що у результаті такого коливання густини електронів у деякому місці локально збільшиться їх кількість. Тоді й позитивні іони решітки відчують тимчасовий потенціал притягання, що таким чином виникнув у цьому місці. Вони почнуть рухатися до нього і, маючи відносно велику масу, будуть за інерцією продовжувати рух навіть після компенсації локального збільшення від'ємного заряду, що, у свою чергу, призведе до залишку позитивного заряду в цьому ж місці. Тепер воно стає центром притягання для електронів, куди вони прагнуть перетекти з довколишніх ділянок. Це дозволяє характеризувати таку динамічну картину, як виникнення ефективної міжелектронної взаємодії притягального характеру.

Проте варто зауважити, що притягання за описаною схемою можливе лише у тому разі, коли коливання решітки вимушені і відбуваються у фазі з силою, яка їх спричинила (тобто у фазі з коливаннями, власна частота яких більша і які відповідають коливанням електронної густини). Цю умову можна задовольнити, якщо частота сили, що змушує притягання, менша за власну частоту іонної підсистеми, для якої характерною є частота Дебая  $\nu_D$ ,

яка визначає максимальну частоту коливань кристалічної решітки (їй відповідає мінімальна довжина хвилі, що дорівнює двом періодам решітки).

Для того щоб електрон міг перейти до стану  $k_1'$  з вихідного стану  $k_1$ , насамперед, цей стан має бути вільним (принцип Паулі). Таке можливо, як відомо, лише поблизу поверхні (або в околі) енергії Фермі  $E_F$ , яку можна зобразити у вигляді сфери радіуса  $k_F$  у  $k$ -просторі, рис. 4.26, б. Тоді можна сформулювати правило *взаємодії електронів через фоони* (або із залученням фоонів, або, нарешті, через взаємодію з ними), яке й покладено в основу теорії надпровідності: електрони, енергії яких відрізняються від енергії фермі-електронів не більше, ніж на величину  $h\nu_D$ , притягуються один до одного. Решта електронів продовжують відштовхуватися. Взаємно притягуються лише ті електрони, енергетичні стани яких лежать у вузькому сферичному шарі, навколо енергії Фермі; його товщина  $2\Delta k$  відповідає енергії  $2h\nu_D$  (рис. 4.26, б).

**Високотемпературна надпровідність.** Не тільки у металах, але й у інших кристалах з енергетичною щільною (забороненою зоною) в електронному спектрі (напівпровідниках і діелектриках) електропровідність за низьких температур, замість плавного зниження до нуля, може іноді (через велику концентрацію носіїв заряду) перетворюватись стрибком у нескінченну величину. Енергетичний зв'язок куперівської пари електронів здійснюється електрон-фононою взаємодією, унаслідок чого нижче від температури фазового переходу електрони цієї пари не розсіюються на коливаннях решітки, що й зумовлює надпровідність.

Утворенню куперівських пар сприяє висока діелектрична проникність, яка значно зменшує кулонівське відштовхування електронів. Високі значення  $\epsilon$  за гелієвих температур мають параелектрики і деякі сегнетоелектрики (див. розділ 7.6). Дійсно, надпровідні фазові переходи у діелектриках за досить низьких температур були спочатку виявлені у легovanому титанаті стронцію (де  $\epsilon \approx 40\,000$  за температури  $T \leq 4$  К), а також у вузько-щілинних сегнето-напівпровідниках (SnTe,  $\epsilon \approx 2000$ ). Хоча температура *надпровідних* переходів у таких діелектриках і напівпровідниках не перевищує 0,3 К, сама *можливість* мати в них надпровідність принципово значуща. Цю можливість й було використано для отримання високотемпературної надпровідності у змішаних оксидах зі структурою перовскіту (типовою структурою для сегнетоелектриків).

Спочатку були виявлені складні оксиди – вольфрамати типу  $A_xWO_3$  (де  $A$  – іони лужного металу) і фазовий перехід у надпровідний стан спостерігався уже за вищої температури (до 7 К). Потім виявилось, що в інших складних оксидах надпровідний перехід відбувається навіть за температури  $T = 13$  К, наприклад, у сполуці  $LiTi_{2-x}O_4$  і у сегнетоелектрику  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Цей твердий розчин становить інтерес не тільки тому, що надпровідність виникає в речовині з *малою густиною носіїв заряду* та за відносно високої температури. Як і більшість керамічних матеріалів, сполука  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  має хімічну і термічну стабільність; кераміку можна виготовити за стандартною технологією (зокрема й у вигляді тонких плівок). Плівки цього оксидного сегнетоелектрика-надпровідника вважалися перспективними для застосування у різних пристроях кріогенної (гелієвої) електроніки.

Нарешті вдалося істотно підвищити температуру надпровідних фазових переходів у полікристалічних *оксидних сполуках* (спочатку до 40 К у твердих розчинах  $La_xBa_{1-x}CuO_4$ ), а потім домогтися надпровідності, вищої від азотної температури (рідкий азот кипить за температури  $T = 77$  К). Механізм цієї надпровідності є біполяронним: полярони зв'язані в куперівські пари подібно до зв'язаних електронів у металевих надпровідниках.

Високотемпературну надпровідність (ВТНП) експериментально було виявлено тільки в 1986 р., хоча в теоретичних працях це явище передбачалось як для двовимірних (2D), так і для квазіодновимірних (1D) структур. У цих структурах передбачався особливий механізм взаємодії електронів з фононами, який, у принципі, не має температурних обмежень. Відкриття високотемпературної надпровідності у полікристалічних оксидних сполуках, наприклад у сполуках  $Y_xSr_{1-x}CuO_4$  ( $T_K \approx 35$  К) або у  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $T_K \approx 100$  К), стало підставою для нової елементної бази електронної техніки.

Завдяки відкриттю високотемпературної надпровідності можна сконструювати швидкодіючі пристрої пам'яті ЕОМ, НВЧ перетворювачі й генератори, перебудовані електронні пристрої і т.ін. Теоретично не виключена можливість розроблення надпровідних матеріалів з робочою температурою понад 300 К (наявна експериментальна інформація суперечлива).

Історія дослідження надпровідності (включаючи ВТНП), яка схематично показана на рис. 4.29, підтвердила справедливність теоретичних очікувань для *низьковимірних систем*. Установлену теоретично межу для



температури надпровідного фазового переходу в металах (25 К) уперше було подолано в керамічному неметалевому матеріалі, близькому до сегнетоелектриків, що має перовскітну структуру. Як же відмічалось, це була суміш оксидів лантану, стронцію і міді, умовно позначена на рис. 4.27 як La–Sr–Cu–O, у якій надпровідність сягає температури 35 К. Цей результат був відзначений Нобелівською премією з фізики.

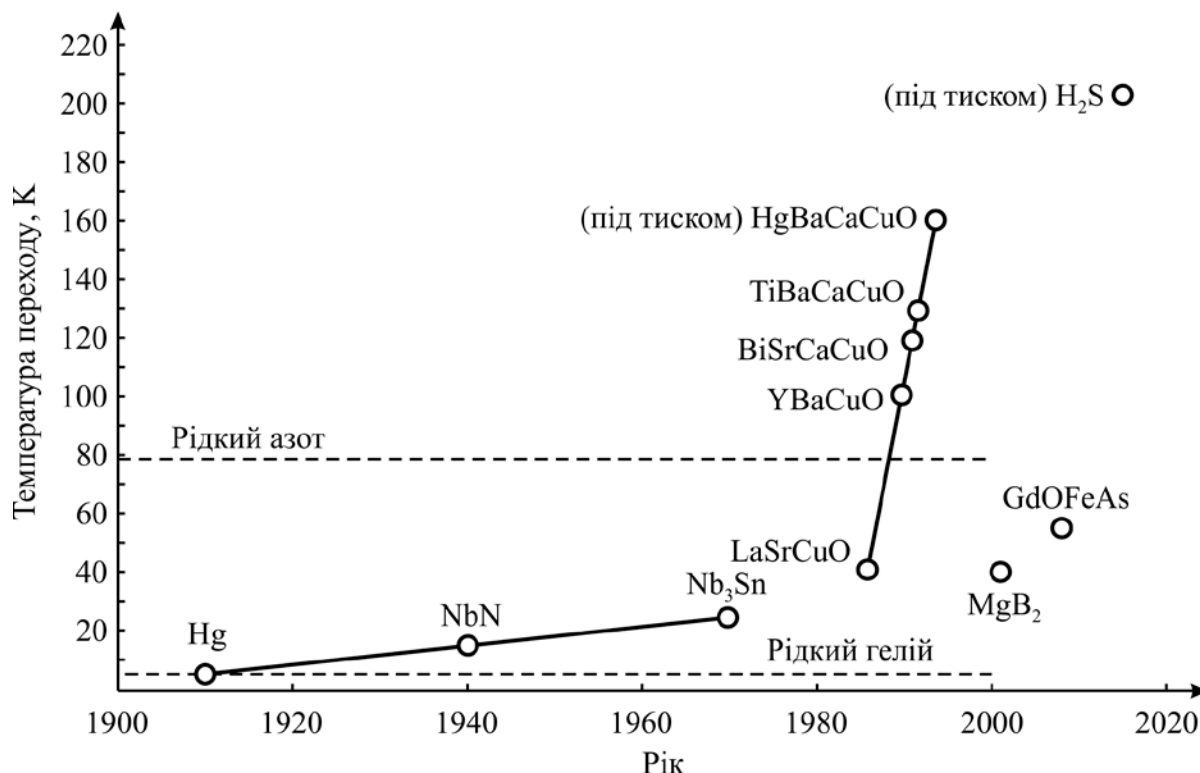


Рис. 4.27. Історія дослідження надпровідних матеріалів

Незабаром були знайдені вже десятки подібних полікристалічних і монокристалічних сполук – більш-менш стабільних у часі й досить стійких до атмосферних впливів. Для сполук ВТНП було досягнуто температури фазового переходу 155 К, але цю сполуку, позначену на рисунку як Hg–Ba–Ca–Cu–O, можна синтезувати тільки під дуже високим тиском і її стабільність (тобто незмінність властивостей) важко забезпечити.

У 2001 році у сплаві MgB<sub>2</sub> (диборид магнію) була виявлена надпровідність із дуже високою для інтерметалічних сполук температурою переходу:  $T_K = 40$  К. Кристалічна структура цих речовин складається з шарів бору і магнію. У 2008 році стали відомі кілька з'єднань на основі заліза, що переходять у надпровідний стан за високих температур. У даний час досягнуто рекорд у температурі надпровідності, що становить 203 К: в сірководні (H<sub>2</sub>S) під тиском 150 ГПа. Теоретично існує можливість

надпровідного стану матеріалів з робочою температурою 300 К (але наявна експериментальна інформація суперечлива).

З багатьох ВТНП у мікрохвильовій техніці застосовують переважно склад, позначений як «1–2–3» із хімічною формулою  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . На рис. 4.27 це сполука «Y–Ba–Cu–O», що має температуру переходу, трохи вищу за 100 К. Така температура переходу цілком достатня для застосування ВТНП складу «1–2–3» за температури 77 К, тобто в умовах охолодження рідким азотом. Технологію такого складу добре розроблено: Y–Ba–Cu–O у вигляді тонких полі- та монокристалічних плівок на діелектричних підкладках – кристалах з низькими НВЧ втратами:  $\text{MgO}$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сапфір) і т. ін.

Можливості застосування надпровідності в електроніці значно розширюються з відкриттям ВТНП (табл. 4.2). Головна причина полягає в тому, що вартість охолодження рідким азотом у сотні разів менша за вартість охолодження рідким гелієм. Більш того, підвищена робоча температура ВТНП (77 К) порівняно із звичайною надпровідністю (4 К) забезпечує застосування мікрохвильових приладів у космічній техніці.

Таблиця 4.2

Високотемпературні надпровідники в електронних приладах

Пасивні	Перемикальні	Активні
Захисні екрани	Модулятори	Детектори
Лінії передавання	Комутатори	Стробоскопи
Резонансні системи	Обмежувачі	Болометри

Для застосування у високочастотній та мікрохвильовій техніці надпровідники порівнюються за їхнім поверхневим опором  $R_S$ , що вимірюється в омах. Для звичайних металів величина  $R_S$  визначається скін-ефектом, тоді

$$R_S = (1/2\rho\mu_0\omega)^{1/2},$$

де  $\rho$  – питомий опір;  $\mu_0$  – магнітна розмірна константа і  $\omega = 2\pi\nu$  – колова частота. Таким чином,  $R_S$  зростає зі збільшенням частоти як  $\sqrt{\nu}$ .

У надпровідниках, зокрема у високотемпературних, скін-ефекту немає, але діє інший ефект – глибина проникнення поля у надпровідник поблизу його поверхні. Причиною є наявність у напівпровіднику не тільки куперівських електронних пар, що не дають електричного опору, але й звичайних електронів, які вносять такий опір. Було визначено, що на

високих частотах  $R_s$  надпровідника не дорівнює нулю і суттєво *підвищується* зі збільшенням частоти:  $R_s \sim \omega^2$ .

Ці теоретичні розрахунки добре підтверджені експериментом. На рис. 4.28 порівнюються частотні характеристики типового провідника – міді (за температури рідкого азоту 77 К), класичного металевого надпровідника *ніобію* як у звичайному стані (за нормальної температури 300 К), так і у надпровідному стані (за температури рідкого гелію 4,2 К). Найбільш важливою на цьому рисунку є частотна залежність плівки ВТНП, що відповідає складу Y–Ba–Cu–O. Як і у надпровідному Nb, поверхневий опір ВТНП швидко зростає з підвищенням частоти (приблизно як  $R_s \sim \omega^2$ ) і тому вже на міліметрових хвилях використання ВТНП недоцільне. Але за частот нижчих за 20 ГГц електроди з ВТНП мають значну перевагу порівняно із міддю (навіть охолоджуваною азотом до 77 К). Електроди з Nb були б ще кращими, але вони потребують охолодження гелієм.

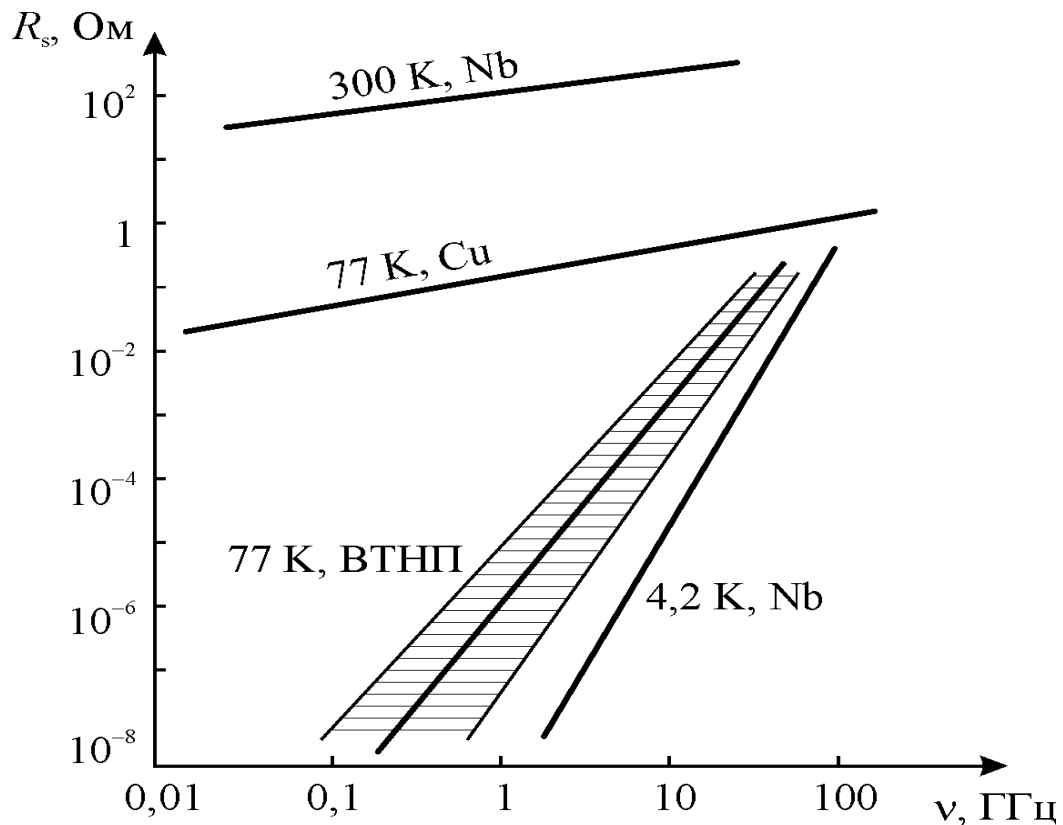


Рис. 4.28. Частотна залежність поверхневого опору в надпровідниках та міді.

Надпровідні плівки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , нанесені на діелектричні підкладки, використовують замість металів у мікросмушкових та копланарних НВЧ пристроях, що дозволяє виготовляти рекордно високочастотні фільтри, фазообертачі з малими втратами енергії та інші пасивні пристрої. Відомі

також розробки деяких активних пристроїв на ВТНП із використанням ефектів Джозефсона.

## Узагальнення

1. Механічні властивості металів характеризуються границею міцності під час розтягання, відносним подовженням під час розриву, крихкістю, твердістю й іншими параметрами; ці властивості великою мірою залежать від механічного і термічного оброблення металів, наявності домішок і т. ін. Відпал призводить до істотного зменшення міцності металів та збільшення їх відносного подовження. Уявляючи метал як систему, у якій позитивні іони скріплюються за допомогою вільних мобільних електронів, можна пояснити природу всіх основних властивостей металів: пластичності, ковкості, високих значень теплопровідності й електропровідності.

2. Більшість металів кристалізується в одному з трьох структурних типів: у кубічному і гексагональному щільному упакуванні та у об'ємноцентрованій кубічній решітці. У щільних упакуваннях кожен іон металу на рівних відстанях зазвичай має 12 найближчих сусідів. Міжатомні відстані у кристалічній структурі металів характеризуються «металевим іонним радіусом».

3. Найбільш характерною фізичною ознакою металів треба вважати *негативний температурний коефіцієнт електричної провідності*, тобто зниження електричної провідності металу із підвищенням температури. Температурна залежність провідності зазвичай має вигляд  $\sigma(T) \sim T^{-1}$ , але у разі глибокого охолодження ця залежність досягає насичення, рівень якого зумовлений концентрацією «статичних» дефектів структури. У металах із феромагнітними домішками  $\sigma(T)$  за низьких температур може навіть знижуватись під час охолодження.

4. Електромагнітні хвилі і випромінювання оптичного діапазону майже цілком відбивається поверхнею металів, внаслідок чого метали непрозорі і мають характерний металевий блиск.

5. Метал має високу електронну теплопровідність  $\lambda_e$ , яка зумовлена наявністю високорухливих електронів. Тому теплопровідність пропорційна

значенню електропровідності  $\sigma$ . Однаковість відношення  $\lambda_e/\sigma$  для різних металів називають законом Відемана–Франца.

6. Електрони у металі завжди перебувають в русі; вони рухаються навіть за найнижчих температур (близько абсолютного нуля). Рух електронів хаотичний і різні електрони рухаються з різними швидкостями: найбільше таких електронів, що рухаються з швидкістю Фермі  $v_F \sim 10^6$  м/с.

7. В ідеальному металі з нескінченною провідністю електричне поле не може існувати. До реального металу можна прикласти лише дуже малу напруженість поля, інакше величезний струм призведе до плавлення металу. За наявності зовнішнього електричного поля у металі тече струм, тобто рух електронів стає напрямленим – на хаотичний рух електронів накладається їх дрейф. Для розрахунку електричного струму потрібно знати середню дрейфову швидкість  $v_{\text{ср}}$  електронів (швидкість їх хаотичного руху не залежить від поля).

8. Швидкість дрейфу електронів, зумовлену впливом одиничної напруженості поля, називають *рухливістю*. Саме рухливість характеризує силу опору середовища, через яку дрейфують електрони в електричному полі. Не будь цієї гальмівної сили, електрони в електричному полі рухалися б із прискоренням (як у вакуумі), а не з постійною середньою швидкістю, як вони рухаються у кристалі. Таким чином, рухливість характеризує *ступінь несвободи електронів у кристалі*.

9. Експериментальним методом вимірювання концентрації електронів  $n_e$  у провіднику є метод, у якому використовується ефект Холла – виникнення різниці потенціалів у пластині, поміщеній в магнітне поле, коли по ній тече струм.

10. Магніторезистивний ефект (магнітоопір) – це зміна електричного опору матеріалу в магнітному полі. Магнітоопір залежить від орієнтації зразка відносно магнітного поля, оскільки магнітне поле не змінює проекції швидкості частинок на напрямок магнітного поля, але завдяки силі Лорентца закручує траєкторії електронів у площині, перпендикулярній до магнітного поля.

11. Рух електронів у реальному металі під дією зовнішнього поля відбувається з «гальмуванням»: відразу, як тільки починає діяти зовнішня

електрична сила, електрон починає рухатись із прискоренням, його швидкість зростає, але одночасно збільшується і сила «тертя», що пропорційна швидкості. Через час, який приблизно дорівнює  $\tau = m_e u$ , сила гальмування цілком компенсує зовнішню прискорювальну силу, і далі частинка рухається зі сталою швидкістю. Таким чином, стала часу  $\tau$  характеризує час установаження стаціонарного режиму руху (зі сталою швидкістю), у металі  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$  с.

12. Параметр  $\tau$  – це середній час між двома зіткненнями електронів, а із добутку цього часу і швидкості Фермі  $v_F$  електронів можна оцінити довжину вільного пробігу  $\delta$  – середню відстань, що проходить електрон між зіткненнями:  $\tau v_F = \delta$ .

13. Перенос заряду в металі здійснюють електрони, розташованими поблизу поверхні Фермі – тільки вони можуть сприймати від електричного поля його енергію: безпосередньо над станами, у яких електрони знаходяться, є дозволені стани, вільні від інших електронів.

14. На високих і надвисоких частотах ( $10^8 \dots 10^{11}$  Гц) електромагнітне поле проникає у провідник на невелику глибину і тим швидше загасає, чим вища частота, чим більші питома провідність і магнітна проникність. Наслідком є нерівномірний розподіл густини електричного струму по перетину провідника – це поверхневий ефект (або скін-ефект).

15. Теплота через метал передається здебільшого тими ж самими вільними електронами, що визначають електропровідність металів. Теплопровідність металів велика, оскільки кількість електронів в одиниці об'єму металу дуже значна. Тому значення коефіцієнта електронної теплопровідності  $\lambda_e$  зазвичай металів багато більше, ніж  $\lambda_\phi$  діелектриків, в яких теплопровідність переважно фононна.

16. Незважаючи на велику і майже незалежну від температури електронну теплопровідність, метали за звичайних умов ( $T \sim 300$  К) мають *дуже малу* питому електронну теплоємність  $C_{el}$ . Електронний внесок у теплоємність металів зростає прямо пропорційно абсолютній температурі:  $C_{el} = \xi T$ . Тому й теплоємність електронного газу металу стає істотною як за *дуже низьких* (кріогенних) температур, так і за досить високих температур, коли фононний внесок у теплоємність «насичується»

17. У разі з'єднання двох різних металів (або напівпровідників) між ними виникає контактна різниця потенціалів, *термоелектрорушійна сила*. зумовлена різницею роботи виходу електронів і концентрації вільних електронів дотичних металів.

18. Класична електронна теорія металів – гіпотеза Друде про газ вільних електронів – дає можливість аналітично описати і пояснити більшість експериментальних даних (електропровідність та втрати електричної енергії у металах, зв'язок між електропровідністю і теплопровідністю металів). Крім того, деякі експерименти прямо підтверджують гіпотезу про електронний газ у металах, а саме те, що внаслідок скривлення траєкторії електронів у металевій пластинці, вміщеній у поперечне магнітне поле, виникає поперечна електрорушійна сила і змінюється електричний опір провідника. Однак виявляються і суперечності теорії Друде з експериментальними даними. Вони полягають у розбіжності температурної залежності питомого опору, що спостерігається в експерименті і теорії; у невідповідності теоретично отриманих значень теплоємності металів експериментальним даним. Теплоємність металів, що спостерігається, значно менша від теоретичної оцінки і така, начебто електронний газ майже не поглинає теплоти під час нагрівання металевого провідника. Ці суперечності можна подолати, розглядаючи властивості металів з позицій квантової механіки.

19. На відміну від класичної електронної теорії в квантовій механіці показано, що електронний газ у металах за звичайних температур перебуває у стані *виродження*. У цьому стані енергія електронного газу майже не залежить від температури, тобто тепловий рух практично не змінює енергії електронів. Тому на нагрівання електронного газу теплота майже не витрачається, що й виявляється під час вимірювання теплоємності металів. Стану, аналогічного звичайним газам, електронний газ набув би за температури тисячі градусів (коли всі метали були б уже розплавлені).

20. Для металів навіть кімнатна (нормальна) температура вже низька, тому що енергія Фермі у металах дуже велика (біля 5 eV). Тому й електронний газ у металі завжди *вироджений*; функція розподілу Фермі за температури 300 K для металу змінюється тільки у вузькому діапазоні біля енергії Фермі. Метали завжди мають електрони на незаповнених рівнях вище від

заборонених енергетичних щілин. Саме тому вони й є добрими провідниками електрики. Це означає, що метали мають вільну поверхню Фермі, від якої електрони завжди можуть бути легко переведені на дозволені і незаповнені вищі енергетичні рівні. В будь-якому металевому провіднику струм переноситься тими вільними електронами, які під дією електричного поля легко переходять на дозволені незаповнені стани.

21. Поверхня Фермі «відгороджує» частину імпульсного простору, зайняту електронами в основному стані. Більшість електронів розміщуються усередині неї, і лише іноді – ззовні (в енергетичному інтервалі  $k_B T$ ). Поверхні Фермі різних металів несхожі одна на одну. Підвищення енергії будь-якого металу можна описати як народження квазічастинок. Підвищити енергію вільних електронів металу можна, тільки перемістивши щонайменше одну частинку з-під поверхні Фермі у зовнішню ділянку імпульсного простору. Притому поява електрона поза поверхнею Фермі завжди супроводжується появою вільного місця у зоні заповнених станів – дірки, яку можна трактувати як своєрідну квазічастинку – античастинку народженого електрона. Таким чином, підвищення енергії вільних електронів металу завжди супроводжується *народженням двох квазічастинок*. Називаючи дірку античастинкою, мають на увазі можливість рекомбінації: у разі повернення електрона «на своє місце» (під поверхню Фермі) метал знову виявляється у своєму основному стані, оскільки обидві *квазічастинки* – електрон і дірка – зникають.

22. Характер руху електрона провідності у магнітному полі можна визначити з урахуванням, по-перше, того, що магнітне поле не змінює енергію електрона (вектор сили Лоренца направлений перпендикулярно до вектора швидкості електрона), а по-друге, тим що на електрон, який рухається *уздовж* магнітного поля, сила Лоренца зовсім не діє. Тому й електрон з енергією, що дорівнює енергії Фермі, у магнітному полі рухається по поверхні Фермі. Траєкторія електрона в імпульсному просторі – це зазвичай замкнута крива, по якій електрон виконує періодичний циклічний рух. Доречи, це один із засобів визначити експериментально форму поверхні Фермі.

23. Механізми розсіювання (зіткнення) електронів доцільно поділити на три класи: зіткнення електронів, що відбуваються через статичні порушення періодичності кристала (дефекти структури); зіткнення електронів, зумовлені тепловим рухом кристалічної решітки (фононами); зіткнення електронів



одного з іншим. За звичайної (кімнатної) температури головна причина розсіювання електронів, а отже й опору металу – не дефекти кристалічної решітки, а *тепловий рух іонів*. Тільки за дуже низької температури (близько абсолютного нуля), коли теплового руху майже не відбувається, найбільш важливими центрами розсіювання стають дефекти структури.

24. В останні роки виявлено новий великий клас твердих тіл з аномальними властивостями – сполуки рідкоземельних металів (що характеризуються недобудованими 4f-оболонками). Їх електронні властивості важко пояснити у межах існуючих уявлень. Ці речовини займають *проміжне положення* між магнітними і немагнітними матеріалами, між металами і діелектриками, а стани електронів у них – між *локалізованими* і *вільними*. Дослідження цих сполук допомагає вивчати природу властивостей як металів, так і магнетиків, уточнити умови появи і зонний «устрій» металевого та діелектричного станів, досліджувати можливі типи електронних станів у кристалах.

25. Відомі такі метали і сполуки, електрони в яких мають подвійну, *амбівалентну природу*: зберігаючи значною мірою локалізований (атомний) характер, вони водночас частково узагальнюються. До систем з *валентною нестійкістю* (або проміжною валентністю) належать сполуки рідкоземельних металів і актинідів, тобто елементів, що мають недобудовані 4f- або 5f-оболонки. Ці сполуки мають унікальні фізичні властивості й аномальні характеристики, що пояснюються утворенням у них *важких ферміонів* – елементарних збуджень електронів провідності, але з ефективною масою, у  $10^2 \dots 10^3$  разів більшою, ніж маса вільного електрона.

26. Важкі ферміони виникають у системах, що містять недобудовані 4f-оболонки (або 5f-оболонки), коли такі оболонки нестабільні, тобто відчувається близькість валентної нестійкості. Такі ферміони мають рекордно великі значення ефективної маси, причому найважчі ферміони спостерігаються передусім у сполуках церію й урану – елементів, що містяться *на початку* 4f- і 5f-періодів. Серед речовин з важкими ферміонами є магнітні, є невідпорядковані у нормальному стані, а є й надпровідники.

27. У квазідвовимірному (2D) електронному газі у сильних магнітних полях за низьких температур спостерігається квантовий ефект Холла. В залежності від умов експерименту розрізняють звичайний квантовий ефект Холла (що призводить до квантування постійної Холла), інтегральний квантовий ефект Холла і дробовий квантовий ефект Холла (коли квантування зумовлено рівнями Ландау).

28. Надпровідність є одним з «кооперативних» ефектів у ансамблі електронів провідності і її не можна пояснити у межах простих моделей «незалежних електронів». У техніці надпровідності цікава у тому сенсі, що в надпровідниках відсутній скін-ефект і це суттєво знижує втрати енергії. Крім того, як було встановлено Джозефсоном, на контактах різних надпровідників, розділених тонким шаром діелектрика, можливі ефекти генерації НВЧ та реалізація різноманітних чутливих сенсорних пристроїв.

29. Температурний хід електроопору надпровідника показує, що за температури, нижчої від критичної, його опір перетворюється в нуль:  $\rho = 0$  (відповідно електропровідність  $\sigma = \infty$ ). Це явище було вперше виявлено в ртуті за температури  $T_k \sim 4$  К, але у деяких металах і сплавах температура фазового перетворення у надпровідний стан ще вища: для свинцю  $T_k \sim 7$  К, а для ніобію  $T_k \sim 9$  К. У сплаві  $Nb_3Sn$  температура переходу  $T_k \sim 18$  К. У сплаві  $Nb_3Ge$  відзначається найбільша досягнута у металах температура надпровідного фазового переходу:  $T_k \sim 23$  К.

30. Температуру фазового переходу у надпровідний стан називають критичною температурою  $T_k$ . Серед найбільш відомих чистих металів–надпровідників часто використовують свинець, ніобій та деякі інші. Найкращі (за звичайних умов) металеві провідники, такі як мідь, золото, срібло, опір яких за температури 300 К є мінімальним порівняно з іншими металами, надпровідниками не становляться. За низьких температур вони є лише кріопровідниками.

31. Про квантову природу надпровідності свідчать ефекти Джозефсона, що виникають у разі слабкої надпровідності – такої, коли два напівпровідники з'єднані якимось не-надпровідним прошарком. Таким «слабким з'єднанням» може бути тунельний перехід, тонко-плівкове звуження, і нарешті – просто торкання одного надпровідника до іншого за малої площі дотику. Стаціонарний ефект Джозефсона – це проходження

невеликого струму через слабке з'єднання навіть у тому разі, коли слабкий зв'язок являє собою діелектричний прошарок. Слабкий зв'язок не спричиняє електричного опору, оскільки рух електронів в обох надпровідниках, незважаючи на їх «роз'єднання», зумовлюється узгодженим когерентним рухом їх електронів. *Нестационарний ефект Джозефсона* – це збільшення струму через слабке з'єднання таким чином, щоб на ньому з'явилась напруга  $V$ . Тоді у цій напрузі, крім постійної складової, з'являється й змінна складова, яка визначається частотою  $\nu$ , що пов'язана з величиною напруги співвідношенням:  $h\nu = 2eV$ . Частота цієї генерації дуже велика (діапазон НВЧ) і лінійно залежить від прикладеної напруги. Тому нестационарний ефект Джозефсона використовують для генерації мікрохвиль у гігагерцевому діапазоні.

32. Відкриття високотемпературної надпровідності у полікристалічних оксидних сполуках, наприклад у  $Y_xSr_{1-x}CuO_4$  ( $T_K \approx 35$  K) або у  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $T_K \approx 100$  K), стало підставою для нової елементної бази електронної техніки. Натепер досягнуто «рекордної» температури появи надпровідності: 203 K. Завдяки високотемпературної надпровідності сконструйовані швидкодіючі пристрої пам'яті ЕОМ, НВЧ перетворювачі й генератори, перебудовані електронні пристрої і т.ін. Теоретично не виключена можливість розроблення надпровідних матеріалів із робочою температурою понад 300 K (наявна експериментальна інформація суперечлива).

### Контрольні питання

1. Класифікація металів
2. Основні співвідношення по провідності
3. Метали з високою провідністю
4. Аморфні металеві сплави
5. Температурна і частотна залежність електропровідності
6. Скін-ефект
7. Електронний газ у металах
8. Теплоємність і термоерс металів
9. Зонна теорія металів
10. Важкі ферміони в металах і сплавах
11. Надпровідність: вплив магнітного поля
12. Надпровідність: ефекти Джозефсона
13. Високотемпературна надпровідність.

## 5. Магнетики

### *Зміст*

- 5.1. Основні визначення
- 5.2. Невпорядковані магнетики
- 5.3. Феромагнетизм
- 5.4. Антиферомагнетизм і феримагнетизм
- 5.5. Наномагнітні матеріали

Магнетизм – це особлива форма фізичної взаємодії між *рухомими* електричними зарядами на відстані, які таким чином створюють магнітний момент, а також взаємодія між частинками і тілами з природно існуючими магнітними моментами. Магнітна взаємодія передається *магнітним полем*.

Між магнітним і електричним полями немає повної симетрії. Як відомо, джерелами електричного поля є електричні заряди, однак аналогічних поодиноких «магнітних зарядів» у природі не виявлено. Тому джерелом магнітного поля є також електричні заряди, але тільки ті заряди, що *рухаються*. Саме такі заряди і створюють магнітний момент, що зветься також *магнітним диполем*.

Будь-який матеріал є магнітно-чутливим за своєю природою, тобто, він взаємодіє із зовнішнім магнітним полем і має певні магнітні властивості. У кожному матеріалі існують елементарні «кругові струми», у класичному представленні це «обертання електронів навколо ядра» (орбітальний магнетизм) і «обертання електронів навколо своєї власної осі» (спіновий магнетизм). Ці рухи призводять до орбітальних і спінових магнітних моментів, що створюються електронами. Магнітні властивості будь-якого матеріалу визначають, в основному, магнітні моменти електронних оболонок атомів, тому що ці моменти у тисячу разів перевершують магнітні моменти атомних ядер. Ось чому саме характер електронної структури атомів створює відмінності в магнітних властивостях речовин.

Магнітні матеріали широко використовуються у багатьох галузях науки і техніки – електроніки, електротехніки, інформаційних, обчислювальних і вимірювальних технологіях та ін. Протягом останніх років спостерігається якісний «стрибок» у розвитку магнітних матеріалів і створення на цій основі нових типів електромагнітних і магнітоелектронних пристроїв з унікальними властивостями – завдяки науковим відкриттям в області фізики магнітних матеріалів і нових передових технологій.

Сучасний етап розвитку магнітних пристроїв характеризується переходом від використання дискретних магнітних компонентів до однорідних магнітних середовищ, в яких використовуються *магнітно-поляризовані носії заряду*: їх спрямований рух може створювати магнітні домени. В магнітних електронних пристроях використовується швидка переорієнтація магнітних доменів. Малий розмір магнітних доменів у поєднанні з їх високою мобільністю дозволяє створювати на їх основі різні функціональні пристрої, які мають великий обсяг пам'яті ( $10^9 \dots 10^{10}$  біт) і високу щільність розміщення інформації ( $10^8 \dots 10^{10}$  біт/см<sup>2</sup>), а також характеризуються високою швидкістю обробки інформації ( $10^6 \dots 10^8$  біт/с).

Подальший прогрес у створенні матеріалів із новими властивостями пов'язаний з використанням нанотехнологій для створення надмалих елементів. Цей прогрес зумовлений змінами у структурі матерії, зачіпаючи її основні властивості: стає можливим «керування» властивостями речовини шляхом зміни її фрагментації (розмірів). У даний час більшість технічних реалізацій наноелектронних елементів спостерігаються, головним чином, саме для магнітних електронних пристроїв. На основі мікро- і наноелектроніки одним з перспективних напрямків функціональної електроніки стає *магнітна електроніка*, яка є якісно новим етапом у створенні компонентів для побудови широкого класу логічних і запам'ятовувальних пристроїв, а також різних пристроїв обробки інформації.

У даний час синтезуються магнітні матеріали з великим магніто-оптичним ефектом, які поєднують хорошу прозорість матеріалу у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. На цій основі розроблені різноманітні магнітооптичні елементи і пристрої: магнітооптичні диски, керовані банери, принтери, дефлектори, інтегровані елементи оптики, різні перетворювачі і т.д. Різноманітність типів магнітних матеріалів, їх властивостей і методів виробництва сприяє створенню нових пристроїв. Магнітна електроніка вимагає розробки нового електронного обладнання; з цією метою необхідно глибоке знання фізики магнетизму, особливостей магнітної взаємодії у твердих тілах, щоб отримати контроль над технологією виготовлення матеріалів з різними властивостями.

Даний розділ підручника присвячено фізичним основам магнетизму в твердих тілах і процесам, що визначають принципи дії магнітних електронних пристроїв.

## 5.1. Основні визначення

Для кількісного опису магнітних явищ у твердих тілах вводяться *аксіальні* вектори: вектор напруженості магнітного поля  $\mathbf{H}$ , вектор магнітної індукції  $\mathbf{B}$  та вектор намагніченості  $\mathbf{J}$ .

*Напруженість* магнітного поля  $\mathbf{H}$  на певній відстані  $a$  від провідника, у якому протікає струм  $I$ , дорівнює:  $H = I/2\pi a$ . Це співвідношення визначає й розмірність напруженості:  $H = \text{А/м}$ . Згідно такого визначення напруженість магнітного поля *не залежить від магнітних властивостей середовища*. Наприклад, у центрі колового струму (витка дроту радіусом  $R$ ) напруженість  $H = I/2R$  незалежно від навколишнього середовища.

*Магнітна індукція*  $\mathbf{B}$  – основна характеристика магнітного поля *в речовині* – являє собою середнє значення сумарної напруженості мікроскопічних магнітних полів, створюваних окремими електронами та іншими елементарними частинками. У *вакуумі* магнітна індукція  $\mathbf{B}$  визначається тільки величиною напруженості, індукованою зовнішнім магнітним полем:  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ . У системі одиниць СІ для опису магнетизму застосовують «параметр розмірності»  $\mu_0 = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$ . Розмірність магнітної індукції у СІ:  $\mathbf{B} = \text{Тл}$  (тесла), а у системі СГС  $\mathbf{B} = \text{Гс}$  (гаус);  $1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}$ .

*Магнітний момент*  $\mathbf{M}$  – одна з важливих характеристик магнітних властивостей тіла. Джерелом магнетизму є як макро-, так і мікроскопічні електричні струми. Вектор магнітного моменту виражають за аналогією з електричним дипольним моментом, тільки мають на увазі не електричні диполі, а магнітні (утворені електричними струмами у замкнутих контурах). Магнітний момент має розмірність  $\mathbf{M} = \text{А/м}^3 = \text{Вб} \cdot \text{м}$ , і являє собою суму всіх елементарних магнітних моментів, індукованих у речовині під дією магнітного поля, або ж утворених спонтанно (у феромагнетиках).

*Намагніченість*  $\mathbf{J}$  являє собою густину магнітного моменту  $\mathbf{M}$ , тобто магнітний момент одиниці об'єму  $V$  речовини:  $\mathbf{J} = \mathbf{M}/V$ . Це – макроскопічна характеристика магнітного стану тіла. У системі СІ розмірність  $\mathbf{J}$  збігається з розмірністю напруженості магнітного поля ( $J = \text{А/м} = \text{Вб/м}^2$ ) і являє собою таку намагніченість, за якої  $1 \text{ м}^3$  речовини має магнітний момент  $1 \text{ А/м}^3$ .

За *формальною* аналогією з електричними векторами ( $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , де  $\mathbf{D}$  – електрична індукція,  $\mathbf{E}$  – електричне поле,

$P$  – електрична поляризація і  $\epsilon$  – діелектрична проникність) магнітні вектори споріднюються двома матеріальними тензорами другого рангу – *магнітною проникністю*  $\mu$  і *магнітною сприйнятливістю*  $\kappa$ :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{J},$$

$$\mathbf{J} = \mu_0 \kappa \mathbf{H},$$

$$\mu = 1 + \kappa.$$

Магнітна проникність, як і магнітна сприйнятливість, – відносні величини, тобто безрозмірні. У вакуумі відносна магнітна проникність  $\mu = 1$ , оскільки за відсутності речовини магнітна сприйнятливість дорівнює нулю:  $\kappa = 0$ . (Точно так же і відносна діелектрична проникність вакууму  $\epsilon = 1$ , і діелектрична сприйнятливість за відсутністю речовини  $\chi = 0$ ).

Однак аналогія між електричними та магнітними явищами є чисто формальною. Це впливає, наприклад, з рис. 5.1, де порівнюється електричний диполь з магнітним. *Електричний диполь* являє собою систему двох розділених у просторі електричних зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком. Умовно електричний диполь позначають стрілкою; він являє собою *полярний* вектор. Магнітний диполь, утворений рухом електричних зарядів, умовно зображують коловим електричним струмом; він є *аксіальним* вектором.

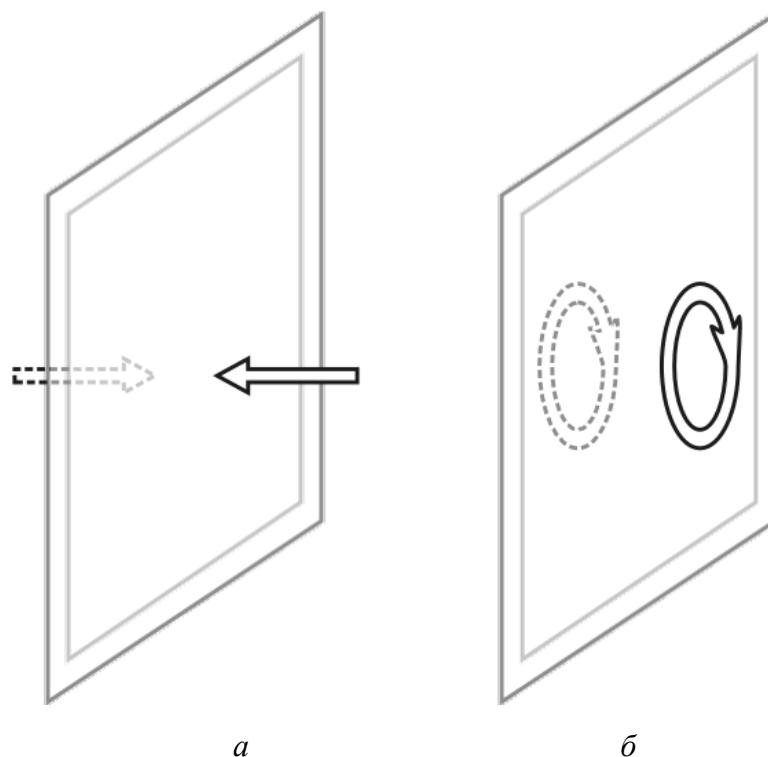


Рис. 5.1. Дзеркальне відбиття: *a* – від електричного диполя; *б* – від магнітного диполя

Для обох диполів потенціал електричного (магнітного) поля зменшується з відстанню як  $1/r^2$ . Однак на цьому їх подібність вичерпується. Істотне розходження між диполями можна бачити при віддзеркаленні (рис. 5.1). Електричний диполь змінює свій напрямок на зворотний, а магнітний диполь свій напрямок зберігає. Навпаки, згідно з операцією, названою *інверсією часу* (відповідно до якої вважається, що хід часу змінюється на зворотний), електричний диполь не змінюється, а магнітний диполь змінює свій знак на протилежний, оскільки електричні заряди, що його породжують, за інверсії часу мають рухатися у зворотному напрямку.

У *макроскопічному* випадку магнітним диполем служить замкнений контур електричного струму в провідниках або напівпровідниках. Але під час *мікроскопічних* процесів магнітні властивості речовини зумовлюють внутрішні («сховані») форми руху електричних зарядів, які можна коректно описати тільки у квантовій механіці. Вважається, що мікроскопічний магнітний диполь створюється:

- зміною орбітального моменту електронної оболонки атома (іона, молекули), що призводить до утворення діамагнітної складової намагніченості;
- «власним обертанням», тобто *спіном* самих електронів, що зумовлює утворення парамагнітної або феромагнітної складових намагніченості;
- наявністю магнетизму в атомному ядрі (слід зауважити, що ядерний магнетизм дуже слабкий).

Як приклад розглядаються прості атоми. В основному енергетичному стані *атома водню* (тобто в  $1s$ -стані) магнітний момент зумовлюється спіном електрона. В *атомі гелію* (у стані  $1s^2$ ) як спіновий, так і орбітальний моменти дорівнюють нулю, тому можливий лише індукований зовнішнім полем момент. Те ж саме стосується і молекули водню  $H_2$ . В атомах, іонах або молекулах із *повністю заповненими* електронними оболонками і спіновий, і орбітальний моменти зазвичай дорівнюють нулю; нерівність їх нулю зумовлюється частково *незаповненими* електронними оболонками.

Отже, в атомних масштабах для електронів можуть бути два типи магнітних моментів – «мікроскопічного струму» – орбітальні моменти, зумовлені перенесенням центра ваги електронів в атомі, і спінові моменти,



зумовлені власним моментом електронів. Відповідно характеристикою магнетизму є *орбітальні* та *спіновий* магнітні моменти електронів.

Протони і нейтрони також мають магнітні моменти, але ядерний магнетизм порівняно з електронним магнетизмом вкрай малий (приблизно у тисячу разів менший), оскільки власні магнітні моменти зворотно пропорційні масам частинок. Справа у тому, що магнітний момент частинки тим менший, чим більша її маса. Тому магнітні властивості речовини визначаються в основному електронами, оскільки електрон приблизно на три порядки легший від найлегшого атомного ядра – протона. Проте в окремих випадках – рідкісних, але важливих для спеціальних досліджень і застосувань у матеріалознавстві, хімії та біології – ядерний магнетизм становить значний інтерес. Насамперед, це прояв важливого для медичних досліджень ефекту *ядерного магнітного резонансу*; крім того, для глибокого охолодження і досягнення наднизьких температур застосовують *ефект розмагнічування ядер*.

Енергія *магнітної взаємодії* мікроскопічних частинок, хоч вона й менша, ніж енергія їх *електричної взаємодії*, є все ж таки досить великою, щоб впливати на структуру речовини. Оскільки будь-яка стабільна система *прагне до мінімуму енергії*, то у речовинах власні магнітні моменти виявляються здебільшого скомпенсованими. Наприклад, в електронному спектрі кристала (див. розділ 3.6) електрони прагнуть зайняти найнижчі з можливих рівнів енергії, причому на кожному рівні розміщуються по два електрони з протилежним значенням спіну (принцип Паулі).

У підсумку, спінові магнітні моменти для *цілком заповнених* орбіталей (з двома, шістьма, десятьма, чотирнадцятьма електронами) повністю скомпенсовані. Електронні орбіталі атомів і молекул речовини зазвичай заповнюються («самоорганізуються») саме із парним числом електронів із можливо повною компенсацією магнітного моменту (заповнені *s*-, *p*-, *d*-, *f*- оболонки містять відповідно 2, 6, 10, 14 електронів відповідно). Проте у досить рідкісних (але дуже важливих для практичного застосування) винятках у *стабільних*, але не повністю заповнених *d*- і *f*-оболонках атомів можуть розміщуватися електрони із *некомпенсованим* спіновим магнітним моментом.

У XIX ст. Фарадеєм були встановлені два основних ефекти впливу зовнішнього магнітного поля на речовини. По-перше, відповідно до закону електромагнітної індукції, зовнішнє магнітне поле *завжди* створює в речовині такий індукційний мікроскопічний електричний струм, магнітне

поле якого напрямлено *проти* початкового поля. Таким чином, у будь-якій речовині виникає створюваний зовнішнім полем магнітний момент, направлений *протилежно* зовнішньому полю. Фарадей визначив цей ефект як **діамагнетизм**. Префікс «діа-» означає «розбіжність» силових ліній магнітного поля. Магнітне поле прагне обгинати діамагнетик (рис. 5.2, а). Тому діамагнетик *відштовхується від будь-яких полюсів постійного магніту* і виштовхується з неоднорідного магнітного поля (однак з невеликою силою, оскільки ефект зазвичай слабкий).

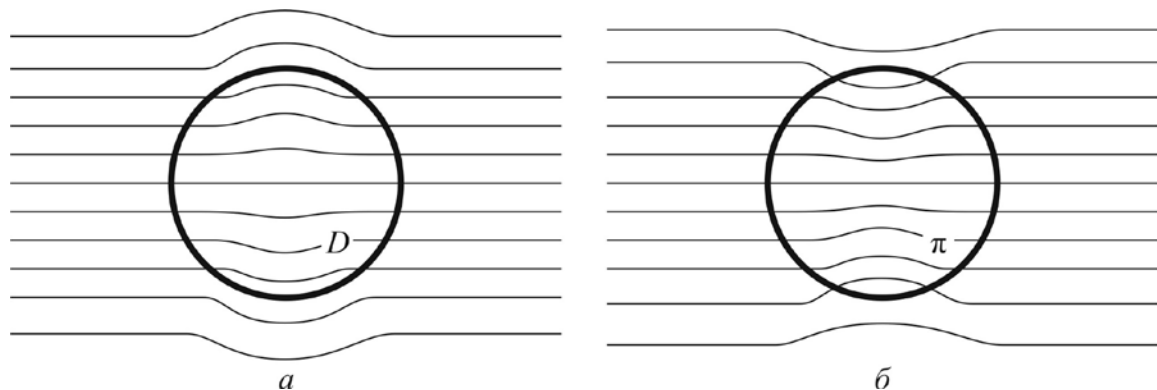


Рис. 5.2. Поводження діамагнетика ( $D$ ) і парамагнетика ( $\pi$ ) у магнітному полі

По-друге, якщо атом має стабільний та відмінний від нуля магнітний момент (або спіновий, або орбітальний, або той і той), то зовнішнє магнітне поле буде прагнути орієнтувати його *вздовж* свого напрямку. У результаті виникає рівнобіжний зовнішньому полю магнітний момент, що був названий Фарадеєм **парамагнітним**. Префікс «пара-» означає «узгодженість» наведеного магнетизму із силовими лініями магнітного поля, що мають у парамагнетику більшу густину, ніж у вакуумі. Магнітне поле немовби «втягується» у парамагнетик (рис. 5.2, б). Парамагнетики *притягуються до будь-яких полюсів постійного магніту*. Оскільки явище діамагнетизму існує завжди, то таке притягання вказує на перевагу парамагнетизму над діамагнетизмом – у тих речовинах, в яких спостерігаються обидва ефекти.

Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля ( $J = \mu_0 \alpha H$ ) для деяких типових випадків показано на рис. 5.3. Індукований у речовині зовнішнім полем магнітний момент може бути як позитивним, так і негативним. На рис. 5.3, а порівнюється залежність індукованої магнітним полем намагніченості діамагнетиків і парамагнетиків від  $H$ . Для отримання помітного ефекту в цих слабких магнетиках потрібні дуже великі поля (сотні ерстедів).

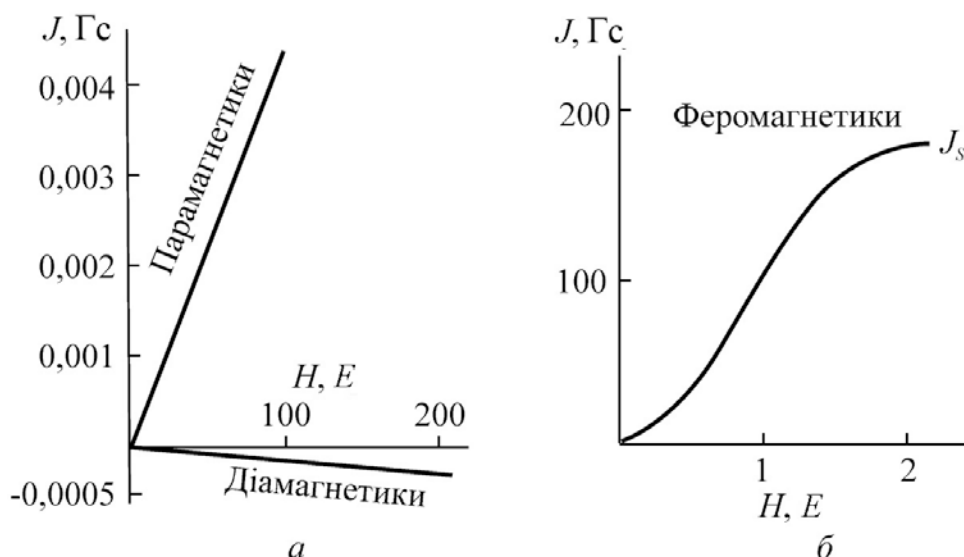


Рис. 5.3. Залежність індукованого магнітного моменту від прикладеного ззовні магнітного поля: *а* – діа- і парамагнетики, *б* – ферромагнетик

Істотний вплив на магнітні властивості речовини можуть здійснювати також *внутрішні взаємодії* (як електричної, так і магнітної природи) між частинками – носіями магнітного моменту (атомами, іонами, молекулами). Завдяки цим взаємодіям іноді виявляється енергетично вигіднішою така ситуація, за якої у речовині існує *мимовільна* (без дії зовнішнього магнітного поля) упорядкованість в орієнтації магнітних моментів частинок – атомний магнітний порядок. У цих ситуаціях зазвичай виникає *сильний магнетизм*.

Залежність індукованої намагніченості ферромагнетика від магнітного поля показано на рис. 5.3, *б*. Уже за напруженості поля один ерстед намагніченість виявляється в тисячі разів більшою, ніж у діа- або парамагнетиках.

У діаманетиках власних магнітних моментів немає – намагнічування може бути індуковано тільки зовнішнім полем. Індукований момент діаманетиках зникає у разі виключення зовнішнього поля за час приблизно  $10^{-14}$  с. Парамагнетизм зумовлюється саме існуванням власних магнітних моментів, які без дії магнітного поля неупорядковані, як показано на рис. 5.4, *а*. Намагнічування у парамагнетиках, як і у діаманетиках, індуковано тільки зовнішнім магнітним полем (рис. 5.3, *а*), але через орієнтацію вже існуючих власних магнітних моментів. Зовнішнє магнітне поле орієнтує зазвичай лише частину цих моментів, але з виключенням магнітного поля за час  $10^{-2} \dots 10^{-9}$  с індукований магнетизм парамагнетиків зникає.

Магнітна структура твердого тіла може характеризуватися також різними видами мимовільного (*спонтанного*) упорядкування. Кристали і полікристали, власні атомні магнітні моменти яких орієнтовані паралельно один одному, називаються *ферромагнетиками* (рис. 5.4, *б*).

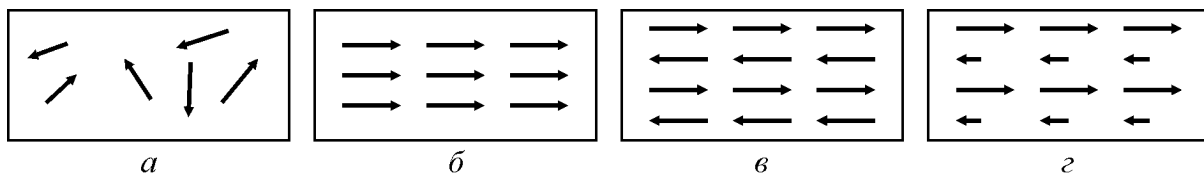


Рис. 5.4. Схеми впорядкування магнітних моментів окремих атомів:  
*a* – парамагнетик; *б* – феромагнетик; *в* – антиферомагнетик; *г* – феримагнетик

Відповідно, *антиферомагнетиками* називають речовини, у яких сусідні атомні магнітні моменти розміщені антипаралельно (рис. 5.4, *в*). Антиферомагнетизм і феромагнетизм можуть співіснувати в одному кристалі – це означає, що антиферомагнітна компенсація атомних магнітних моментів виявляється неповною (рис. 5.4, *г*). Цей дуже важливий для технічних застосувань тип магнетизму називають *феримагнетизмом*, а відповідні речовини – *феритами*. Крім порівняно простих колінеарних фero-, антифero- і феримагнітних атомних структур, показаних на рис. 5.4, *б, в, г*, спостерігаються і більш складні – неколінеарні магнітні структури (наприклад, гвинтові, трикутні).

Таким чином, магнітні властивості речовини можна умовно поділити на *слабкий магнетизм* (діамагнетизм, парамагнетизм) і *сильний магнетизм* (феромагнетизм, антиферомагнетизм і феримагнетизм).

*Намагнічування* речовини істотно відрізняється від її *електричної поляризації*. За електричної поляризації діелектриків статичне значення діелектричної сприйнятливості завжди є *позитивною величиною* ( $\epsilon > 0$ ), і тому завжди статична діелектрична проникність  $\epsilon > 1$ . Однак у разі намагнічування речовини, залежно від природи магнетизму, величина магнітної сприйнятливості  $\chi$  може бути як позитивною, так і негативною. Тому у речовинах статична магнітна проникність  $\mu$  може бути як *більшою*, так і *меншою за одиницю*. Надпровідники (питомий електричний опір яких  $\rho = 0$ ) характеризуються також значенням  $\mu = 0$  (тобто в них  $\chi = -1$ ), будучи немовби «ідеальними» діамагнетиками.

Складність атомної структури речовин, побудованих з безлічі різноманітних частинок, зумовлює невичерпні форми їх магнітних структур. Розглядаючи властивості твердих тіл у магнітному полі, для них вживають загальний термін «*магнетики*». Взаємозв'язок магнітних властивостей речовин з їх немагнітними властивостями (електричними, механічними, оптичними і т. ін.) дозволяє використовувати дослідження магнітних властивостей як джерело інформації про внутрішню структуру мікрочастинок і тіл макроскопічних розмірів.

## 5.2. Невпорядковані магнетики

За характером взаємодії з магнітним полем і внутрішньою магнітною структурою речовини підрозділяють на магнітно-впорядковані та магнітно-невпорядковані. Магнітні властивості магнітно-впорядкованих речовин виявляються сильно, що обумовлює широке застосування цих магнетиків у електроніці й електротехніці. Магнетизм магнітно-невпорядкованих твердих тіл слабкий – цей факт реєструється експериментально.

Терміни «слабкий» і «сильний» магнетизм умовні та наводяться тут в інженерному розумінні цих явищ. Справді, у «слабких» магнетиках відносна магнітна проникність  $\mu \approx 1$ , тобто вона мало відрізняється від вакууму, де  $\mu = 1$ . Водночас у сильних магнетиках значення  $\mu$  може бути великим і дуже великим – іноді воно досягає тисяч і сотень тисяч. Для більшості інженерних розрахунків, пов'язаних із поширенням, уповільненням або поглинанням електромагнітних хвиль у кристалах (наприклад у техніці НВЧ) зі слабким магнетизмом можна знехтувати, тому що як для діамагнетиків, так і для парамагнетиків відносна магнітна проникність  $\mu$  близька до одиниці (у вакуумі  $\mu = 1$ ). Це не означає, однак, що слабкі магнетики не використовуються у техніці. У кріогенній техніці, наприклад, саме завдяки слабкому парамагнетизму можна досягнути наднизьких температур. Так само і в техніці фізичного експерименту (як і у медицині) методи електронного парамагнітного резонансу та ядерного магнітного резонансу є найважливішими методами дослідження і діагностики, хоча і використовується за цих умов слабкий магнетизм.

*Діамагнетизм.* Електрон, що рухається навколо ядра по замкнутій орбіті, під впливом зовнішнього магнітного поля змінює свою траєкторію так, що нова траєкторія його руху стає спіралеподібною. Саме з цим явищем пов'язаний діамагнетизм. Згідно з класичним уявленням фізична природа діамагнетизму полягає у виникненні індукованих зовнішнім магнітним полем не загасаючих вихрових мікроскопічних струмів унаслідок спірального обертання електронів по замкнутих орбітах зі змінною кутовою швидкістю.

Діамагнетизм являє собою досить слабкий відгук речовини на прикладене ззовні магнітне поле: магнітна сприйнятливість із проявом діамагнетизму невелика  $\chi = - (10^{-5} \dots 10^{-6})$ . Знак «–» свідчить про те, що у разі діамагнетизму індукований магнітний момент напрямлений *зустрічно*

прикладеному полю  $H$ , і тому діамагнетизм *послаблює* магнітну індукцію  $B$  у речовині порівняно з індукцією у вакуумі. Як уже було показано на рис. 5.2, діамагнетик «виштовхує» із себе магнітне поле. Зазвичай, однак, ефект діамагнетизму дуже слабкий, і тому  $\mu = 0,99999\dots \approx 1$ , як і у вакуумі.

Температурну залежність магнітної сприйнятливості  $\chi$  для різних проявів слабого магнетизму показано на рис. 5.5.

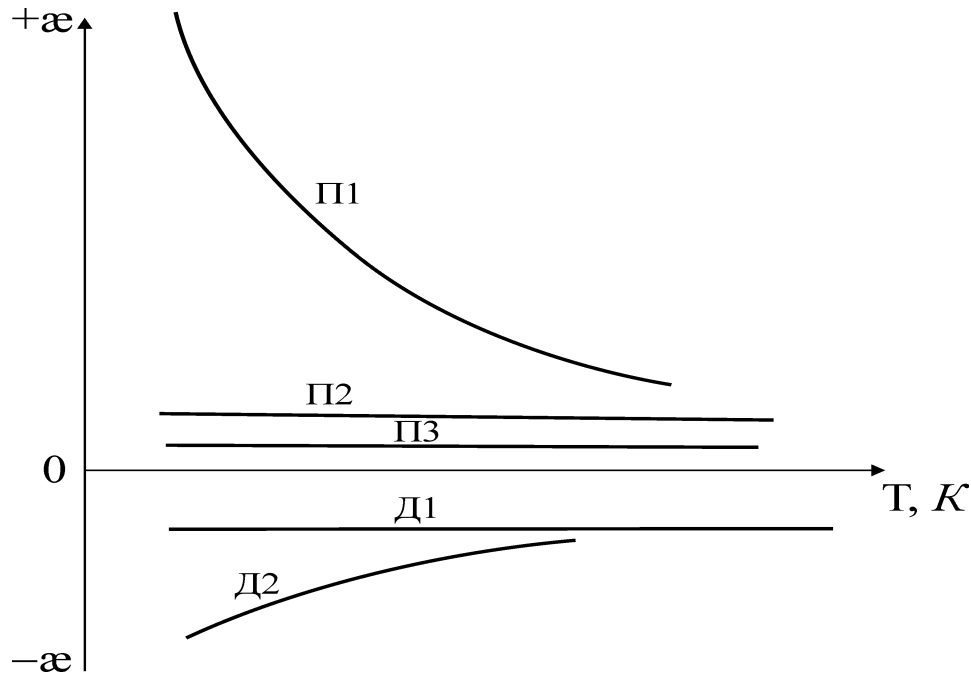


Рис. 5.5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості у випадку «слабого» магнетизму: П1 – ланжевенівський парамагнетик з  $\chi(T)$ , що змінюється за законом Кюрі; П2 – парамагнетизм у металах; П3 – Ван-Флеківський парамагнетизм; Д1 – діамагнетизм; Д2 – діамагнетизм у фулеритах і нанотрубках

Загальним механізмом намагнічування для *всіх* речовин є *ларморівський діамагнетизм*, що виникає за рахунок прецесії електронних орбіталей атомів, іонів та молекул. Така прецесія в зовнішньому магнітному полі  $H$  відбувається *завжди* – як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються по орбіті (теорема Лармора, рис. 5.6). У магнітному полі виникає «гальмування» – колова частота обертання електрона  $\omega$  зменшується на величину  $\Delta\omega$ . Нормаль до площини орбіти описує конус навколо вектора магнітного поля  $H$  з постійною кутовою швидкістю прецесії.

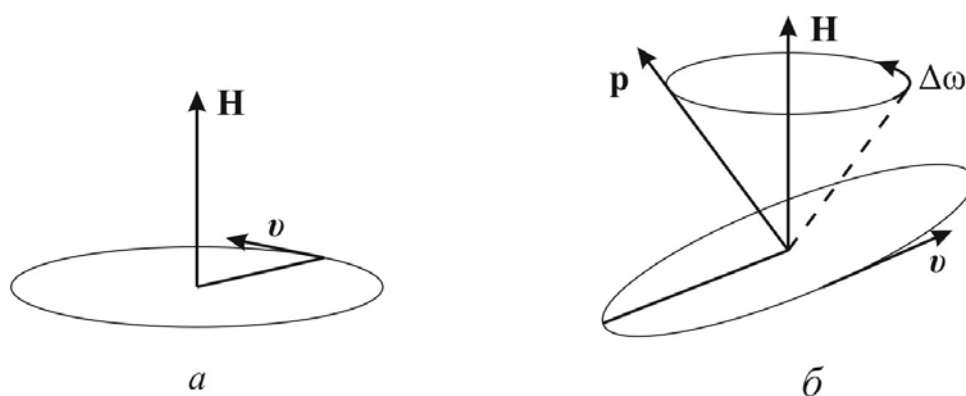


Рис. 5.6. Ларморівська прецесія електронної орбіти в магнітному полі, що призводить до діамagnetизму: *a* – орбіта електрона, перпендикулярна до магнітного поля  $H$ , що рухається із швидкістю  $v$ ; *б* – орбіта електрона нахилена до поля так, що дія магнітного поля зумовлює прецесію орбіти

Отже, діамagnetизм обумовлений орбітальним рухом електронів, що відбувається як в атомах, так і в іонах (де орбітальний рух чинять електрони атомних остовів). Діамagnetизм зумовлює невелике гальмування кутової швидкості орбітального руху з введенням атома в магнітне поле. Цей ефект можна пояснити, виходячи з таких загальних міркувань. Рух електрона по орбіті можна розглядати як замкнений струм. У разі внесення контуру зі струмом у магнітне поле згідно із законом електромагнітної індукції Фарадея у ньому виникає додаткова ЕРС. У результаті сила струму в контурі змінюється, і виникає додатковий магнітний момент. Відповідно до відомого у фізиці принципу Ле-Шательє, цей момент напрямлений так, щоб протидіяти зовнішньому полю, яке зумовлює індукцію. Це означає, що індукований момент напрямлений *проти поля*, що за визначенням й є основною ознакою діамagnetика. З принципу Ле-Шательє також випливає, що діамagnetик має виштовхуватися з магнітного поля.

Оскільки розміри електронних оболонок атомів та іонів майже не залежать від температурних коливань кристалічної решітки, то й діамagnetічна сприйнятливість, що залишається від'ємною величиною, слабо змінюється з температурою (див. рис. 5.5, крива Д1). У цьому змісті діамagnetизм, наведений зовнішнім магнітним полем  $H$ , нагадує електричну поляризацію діелектриків – зсув електронних орбіталей, індукований зовнішнім електричним полем  $E$ . Справді, у разі електронної поляризації діелектрична сприйнятливість  $\chi_{\text{ел}}$  (як і діамagnetічна сприйнятливість) не залежить від температури, але  $\chi_{\text{ел}}$  залишається величиною додатною (на відміну від діамagnetічної сприйнятливості  $\chi$ ). Для

різних кристалів  $\chi_{\text{ел}} = 0,8 \dots 3$ , тому  $\varepsilon_{\text{ел}} = 1,8 \dots 4$ , що істотно відрізняється від діелектричної проникності вакууму ( $\varepsilon = 1$ ).

У металах, крім ларморівського діамagnetизму іонних остовів, виявляється й інший – електронний – механізм діамagnetизму (*механізм Ландау*). Він зумовлений квантуванням руху вільних електронів провідності у магнітному полі і теж характеризується малим значенням магнітної сприйнятливості ( $\chi \sim -10^{-5}$ ). Крім механізмів Ланжевена і Ландау, відомі й інші види діамagnetизму, що тут не розглядаються.

До речовин із діамagnetітними властивостями належать:

- усі речовини, атоми, іони або молекули яких не мають власного результуючого магнітного моменту;
- органічні сполуки з неполярним зв'язком, у яких молекули чи радикали або не мають магнітного моменту, або парамагнітний ефект у них подавлений діамagnetітним; у цих сполуках  $\chi \approx -(10^{-5} \dots 10^{-6})$  і має помітну анізотропію;
- кристалічні речовини, зокрема деякі метали (Zn, Au, Hg і ін.), сплави металів і хімічні сполуки з перевагою діамagnetизму в іонних остовах (іони, подібні до атомів інертних газів:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  і т. ін.).

Отже, діамagnetизм *властивий усім речовинам*, але є переважним видом magnetизму в речовинах із заповненими електронними оболонками (багато діелектриків, напівпровідники, деякі метали). Наприклад, для діамagnetітних кристалів германію  $\chi = -8 \cdot 10^{-6}$ , для кремнію  $\chi = -3 \cdot 10^{-6}$ , для міді  $\chi = -6 \cdot 10^{-6}$ , для срібла  $\chi = -22 \cdot 10^{-6}$ , для золота  $\chi = -30 \cdot 10^{-6}$ .

Існують, однак, тверді тіла, у яких діамagnetизм виявляється порівняно сильно – це вісмут, сурма, графіт й інші *напівметали* (див. розділ 3.6). Наприклад, у вісмуті діамagnetітна сприйнятливість не тільки підвищена, але й анізотропна, вона відрізняється у напрямках різних осей кристалу:  $\chi_a = -220 \cdot 10^{-6}$  і  $\chi_c = -310 \cdot 10^{-6}$ . Встановлено, що величина різниці  $\chi_a - \chi_c$  періодично змінюється залежно від напруженості магнітного поля **H** (ефект Ван-Альфена). Збільшене від'ємне значення діамagnetітної сприйнятливості ( $-\chi$ ) відзначається також у графіті та в інших (недавно відкритих) модифікаціях вуглецю – фулеренах і вуглецевих нанотрубках. Примітно, що у цих речовинах  $-\chi$  значно зростає зі зниженням абсолютної температури (рис. 5.5, крива Д2).

Підсилення діамagnetизму в напівметалах може свідчити про тенденцію цих кристалів до переходу в надпровідний стан. Справді, оскільки надпровідник *цілком* виштовхує із себе магнітне поле (тобто у



ньому  $\mu = 0$ ), то і магнітній сприйнятливості надпровідника притаманне значення  $\chi = -1$ . Таке поведіння надпровідників спричиняють електричні струми, що протікають у їх тонкому поверхневому шарі (завтовшки близько  $10^{-5}$  см). Ці струми екранують товщу надпровідника від зовнішніх магнітних полів, і тому в масивному надпровіднику саме магнітне поле дорівнює нулю. Крім надпровідників, відомі й інші випадки «гігантського» діамагнетизму в кристалах.

Таким чином, відносно слабкий ефект діамагнетизму *властивий всім речовинам*, але за наявності більш сильного ефекту – парамагнетизму (який зазвичай характеризується набагато більшою магнітною сприйнятливістю) – сумарна магнітна сприйнятливість виявляється позитивною ( $\chi > 0$ ), і такі речовини належать до *парамагнетиків*.

**Парамагнетизм** характерний для тих речовин, структурні частинки яких (атоми, молекули, іони, атомні ядра) мають власний магнітний момент, але без дії зовнішнього поля ці моменти *орієнтовані хаотично*, тому в цілому намагніченість дорівнює нулю ( $J = 0$ ). У разі включення зовнішнього магнітного поля  $H$  магнітні моменти атомів парамагнетика орієнтуються переважно у напрямку поля, причому з підвищенням інтенсивності прикладеного поля намагніченість парамагнетиків лінійно зростає:  $J = \chi H$  (див. рис. 5.3, а).

Якщо ж зовнішнє магнітне поле стає досить великим, то майже всі магнітні моменти парамагнітних частинок орієнтуються строго по полю. Тому й залежність  $J(H)$  стає нелінійною, у результаті чого спостерігається *магнітне насичення* (рис. 5.7).

За значенням магнітного «моменту насичення» і за відомої концентрації парамагнітних частинок у речовині можна визначити величину їх магнітного моменту. Магнітна сприйнятливість для парамагнетиків позитивна і спостерігається у межах  $\chi \sim +10^{-4} \dots 10^{-1}$ . Це означає, що у парамагнетиках значення магнітної проникності більша за одиницю ( $\mu > 1$  на відміну від діамагнетиків, у яких  $\mu < 1$ ).

Магнітні моменти в атомах або іонах, що зумовлюють парамагнетизм речовин, можуть спричинятись як спіновим моментом самих електронів (*спіновий парамагнетизм*), так і рухом електронів у оболонці атома (*орбітальний парамагнетизм*). Слід зазначити, що й магнітні моменти ядер атомів призводять до *ядерного парамагнетизму*, але ядерний ефект набагато слабкіший від електронного. Річ у тім, що магнітний момент частинки тим

менший, чим більша її маса. У результаті сумарні магнітні моменти атомів, іонів, молекул створюються в основному їх електронами, моменти яких у тисячі разів перевищують магнітні моменти атомних ядер.

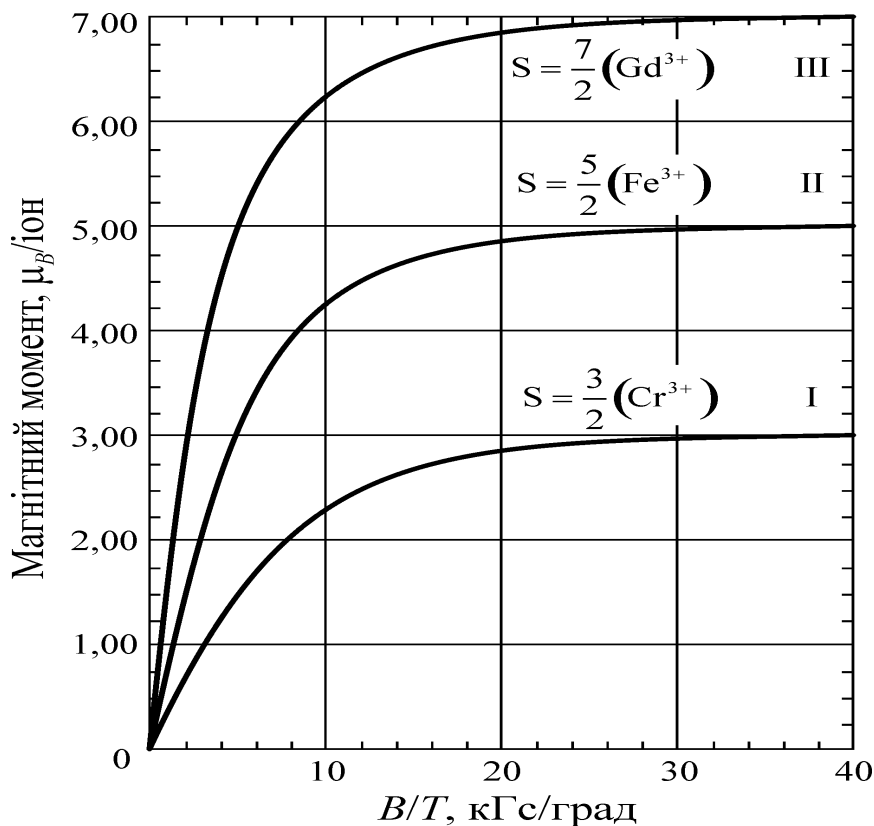


Рис. 5.7. Залежність магнітного моменту в парамагнетиках від сильного магнітного поля: I – хромокалієві квасци, II — залізо-амонієві квасци, III — сульфат гадолінію

Розрізняють кілька механізмів електронного парамагнетизму атомів: температурну залежність парамагнітної сприйнятливості на рис. 5.5 показано тільки для трьох найбільш важливих механізмів. Відповідно до механізму Ланжевена – Кюрі парамагнітна сприйнятливість підвищується у процесі охолодження кристала за законом Кюрі:  $\chi \sim K/T$ , де  $K$  – константа Кюрі. У разі механізму Паулі парамагнітна сприйнятливість, як і діамагнітна, не залежить від температури. Відомий також і парамагнетизм Ван Флека (характерний для деяких молекулярних сполук); у цьому випадку магнітна сприйнятливість  $\chi$  теж невелика і від температури майже не залежить.

**Парамагнетизм: механізм Ланжевена–Кюрі.** Причиною існування власних магнітних моментів атомів та іонів є передусім спінові моменти електронів, не скомпенсовані в частково заповнених  $d$ - або  $f$ -орбіталах. Наприклад, у разі *перехідних металів*, наведених у табл. 5.1 (для спрощення розглядаються лише вільні атоми), магнітні моменти

генеруються  $3d$ -елекtrонами у  $M$ -оболонці атомів перехідних елементів (наведені міркування можна поширити і на тверді тіла, в  $1\text{ см}^3$  яких утримується близько  $10^{23}$  атомів).

Таблиця 5.1

Електронна побудова атомів з  $d$ -орбіталями

Елемент		$K$ ( $n = 1$ )	$L$ ( $n = 2$ )		$M$ ( $n = 3$ )			$N$ ( $n = 4$ )	
Символ	Атомний номер	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$
K	19	2	2	6	2	6		1	
Ca	20	2	2	6	2	6		2	
Sc	21	2	2	6	2	6	<b>1</b>	2	
Ti	22	2	2	6	2	6	<b>2</b>	2	
V	23	2	2	6	2	6	<b>3</b>	2	
Cr	24	2	2	6	2	6	<b>5</b>	1	
Mn	25	2	2	6	2	6	<b>5</b>	2	
Fe	26	2	2	6	2	6	<b>6</b>	2	
Co	27	2	2	6	2	6	<b>7</b>	2	
Ni	28	2	2	6	2	6	<b>8</b>	2	
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1	
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2	

Із табл. 5.1 видно, що в атомах K і Ca  $d$ -орбіталь взагалі не містить електронів, а в атомах Cu і Zn ця орбіталь уже цілком заповнена (спінові магнітні моменти електронів попарно скомпенсовані). Це означає, що *атоми* K, Ca, Cu і Zn не є парамагнітними. В інших наведених у табл. 5.1 атомах  $d$ -орбіталь повністю не заповнена. Точні розрахунки ймовірності розподілу  $3d$ -електронів є складними, однак важливі наслідки з розподілу цих електронів можуть бути виражені правилами Хунда, згідно з якими  $3d$ -електрони мають тенденцію розміщуватися відповідно до їхніх магнітних спінів.

Правила Хунда, застосовані до електронів електронної оболонки того або іншого атома визначають характер заповнення електронами енергетичних рівнів у атомі і відповідно до яких для основного стану мають виконуватися такі вимоги:

1) максимальне значення повного спіну  $S$  узгоджується із принципом Паулі;

2) максимальне значення орбітального моменту кількості руху  $L$  (орбітального кутового моменту) – узгоджуватися зі значенням  $S$ ;

3) значення повного моменту кількості руху  $J$  (повного кутового моменту) – відповідати  $|L - S|$ , якщо оболонка заповнена електронами менш ніж наполовину, і  $L + S$ , якщо оболонка заповнена електронами більш ніж наполовину. (Коли в оболонці заповнено рівно половину місць, то застосування першого правила приводить до  $L = 0$  і, отже, до рівності  $J = S$ ).

В основу першого правила Хунда покладено принцип Паулі і кулонівське відштовхування між електронами. Принцип Паулі не допускає, щоб в одному й тому самому місці в певний момент часу виявилися два електрони з однаковими напрямками спінів. Отже електрони з тим же самим напрямком спіну мають бути розділеними у просторі, за цих умов їх буде більше у порівнянні з електронами протилежних напрямків спінів. Однак унаслідок кулонівської взаємодії енергія електронів з однаковими напрямками спінів знижується. Таким чином, середня потенціальна енергія паралельно орієнтованих спінів може виявитись меншою, ніж антипаралельних. Як приклад можна навести іон  $Mn^{2+}$ : у  $3d$ -оболонці цього іона є п'ять електронів, отже, вона заповнена рівно наполовину.

Спіни цих електронів можуть бути рівнобіжними (однонаправленими), якщо електрони займають різні стани, тобто є точно п'ять різних дозволених станів, що характеризуються орбітальними квантовими числами  $m = 2, 1, 0, -1, -5$ . Кожен з цих станів може бути зайнятий одним електроном. У цьому випадку треба очікувати, що повний спін виявиться рівним:  $S = 5/2$ , а оскільки  $\sum m = 0$ , то єдино можливе значення для  $L$  – це значення  $L = 0$ , що і спостерігається експериментально.

Орієнтування спінів у першому періоді перехідних металів схематично показано на рис. 5.8. Гранична кількість  $3d$ -електронів – десять, тому в  $d$ -оболонці до п'яти електронів (як у випадку марганцю і хрому) можуть мати *однакове орієнтування спінів*, перш ніж почнеться заповнення рівня електронами з протилежним орієнтуванням. Квантово-механічні розрахунки показують, що для перехідних металів збіжне орієнтування спінів п'яти електронів у  $d$ -оболонці відповідає меншій енергії (більш стабільному стану). У випадку хрому, наприклад, виникає електронна конфігурація  $3d^5 4s^1$ , а не  $3d^5 4s^5$ . Аналогічно атом міді має конфігурацію електронів  $3d^{10} 4s^1$ , а не  $3d^9 4s^2$ , як можна було б припустити.

$Z$		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d$					$4s$
19	K							↑
20	Ca							↑↓
21	Sc	↑						↑↓
22	Ti	↑	↑					↑↓
23	V	↑	↑	↑				↑↓
24	Cr	↑	↑	↑	↑	↑		↑
25	Mn	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓
26	Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑		↑↓
27	Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		↑↓
28	Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		↑↓
29	Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑
30	Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓

Рис. 5.8. Розташування спінів електронів в орбіталях перехідних металах:  $3d$ -електрони в атомах можуть розташовуватися зі збереженням рівнобіжного орієнтування спінів. Другий електрон у кожному стані орієнтований вже антипаралельно

Оскільки магнітні властивості атомів обумовлені, насамперед, спінами електронів, то й не скомпенсоване орієнтування спінів (рис. 5.8) дозволяє оцінити величину магнітного моменту атома. Наприклад, вільний атом титану має магнітний момент двох спінів (два магнетони Бора,  $2\mu_B$ ), а вільний атом кобальту – момент трьох спінів ( $3\mu_B$ ).  $3d$ -електрони в атомах можуть розміщуватися зі збереженням рівнобіжного орієнтування спінів. Другий електрон у кожному стані орієнтований вже антипаралельно.

	$3d$					$4s$
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe <sup>2+</sup>	↑↓	↑	↑	↑	↑	
Fe <sup>3+</sup>	↑	↑	↑	↑	↑	

Рис. 5.9. Розподіл спінів  $3d$ -електронів у дво- і тривалентних іонах заліза

Дотепер розглядалися тільки магнітні моменти *атомів*. Іони  $3d$ -металів зазвичай характеризуються змінною валентністю, і залежно від цього вони мають *різні спінові моменти*. Ця обставина дуже важлива для синтезу магнітних матеріалів різного призначення. Як важливий приклад на рис. 5.9 показано розподіл спінових моментів у  $d$ -орбіталях двох різних

іонів заліза  $\text{Fe}^{+2}$  і  $\text{Fe}^{+3}$  порівняно з атомом заліза (Fe). Видно, що двовалентне залізо має магнітний момент приблизно  $4\mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора), у той час, як тривалентне залізо характеризується моментом  $5\mu_B$ . Треба зазначити, що зображена на рис. 5.9 модель є спрощеною, оскільки в ній не враховується *спін-орбітальна взаємодія*. З урахуванням цієї обставини (і відповідно до експерименту) магнітний момент  $\text{Fe}^{+2}$  характеризується величиною  $5,4\mu_B$ , а  $\text{Fe}^{+3}$  –  $5,9\mu_B$ .

Атоми й іони *рідкісноземельних елементів*, що мають постійну валентність +3, мають також і некомпенсовані спінові моменти, але у *f*-орбіталях. Іони різних рідкісноземельних елементів досить близькі за своїми хімічними властивостями, оскільки їх зовнішні електронні оболонки ідентичні – усі вони мають конфігурацію  $5s^25p^6$  (подібну до тієї, яку має нейтральний атом ксенону). Радіуси тривалентних іонів у міру переходу від одного елемента групи до іншого плавно скорочуються від 1,11 Å для церію до 0,94 Å для ітербію. Це явище називають *лантаноїдним стискуванням*. Завдяки цьому можна у великих межах керувати властивостями кристалів, що містять рідкісноземельні елементи, підбираючи для кристалів потрібний радіус тривалентного іона.

Експериментально визначені величини магнітних моментів іонів рідкісноземельних елементів наведено в табл. 5.2. Дробові значення цих моментів, як і у випадку перехідних металів, зумовлені спін-орбітальною взаємодією, що у простій моделі не враховується.

Таблиця 5.2

Експериментально отримані для лантаноїдів числа магнетонів Бора

Іон РЗЕ	$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Pm}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$
Момент, $\mu_B$	0	2,4	3,5	3,5	–	1,5	3,4	8,0	9,5	10,6	10,4	9,5	7,4	4,5	0

Магнітні властивості іонів рідкісноземельних елементів досить відчутні. У лантані (La), з якого починаються елементи групи рідкісних земель, оболонка *4f* порожня, але в церії в *4f*-оболонці вже є один електрон. Далі кількість *4f*-електронів послідовно збільшується в кожному наступному елементі групи аж до ітербію, що має в *4f*-оболонці вже 13 електронів, і лютецію (Lu) з його 14 електронами в заповненій *4f*-оболонці (рис. 5.10). Іони  $\text{La}^{+3}$  і  $\text{Lu}^{+3}$  *діамагнітні*, а всі інші іони рідкісноземельних елементів – від  $\text{Ce}^{+3}$  до  $\text{Yb}^{+3}$  – *парамагнітні*.

Z		4f	5s	5p	5d	6s
55	Cs	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
56	Ba	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
57	La	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
58	Ce	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
59	Pr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
60	Nd	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
61	Pm	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
62	Sm	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
63	Eu	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
64	Gd	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
65	Tb	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
66	Dy	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
67	Ho	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
68	Er	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
69	Tm	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
70	Yb	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
71	Lu	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
72	Hf	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
73	Ta	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Рис. 5.10. Розташування спінів електронів в орбіталях лантаноїдів

Відмінність магнітних властивостей іонів групи рідкісноземельних елементів від перехідних (3d) металів полягає у тому, що спінові моменти 4f-електронів сховані у внутрішній електронній оболонці рідкісноземельного елемента, радіус якої близький лише до 0,3 Å. Тому широко застосовувані в техніці феримагнітні матеріали (ферити), що синтезовані на основі рідкісних земель, мають високу електромагнітну добротність (тобто малі втрати електромагнітної енергії). Причина полягає в тому, що зв'язок активної «магнітної підсистеми», що збуджується у феритах зовнішнім електромагнітним полем, з тепловими фононами (коливаннями кристалічної ґратки, у яких губиться частина прикладеної електромагнітної енергії) є слабким, тобто відбувається своєрідне «екранування» магнітно-активної підсистеми від теплових коливань.

Значення магнітної сприйнятливості парамагнетиків може бути різною. Якщо парамагнетизм «електронного газу» металів (механізм Паулі) переважає над його діамагнетизмом (механізмом Ландау), то  $\chi \sim +10^{-5}$ : для натрію  $\chi = +16 \cdot 10^{-6}$ , для барію  $\chi = +20 \cdot 10^{-6}$  і т. ін. Для металів із незаповненими d- або

*f*-оболонками парамагнітна сприйнятливість може досягати значення  $\alpha \sim +(10^{-4} \dots 10^{-3})$ . Наприклад, для металевого титану  $\alpha = 160 \cdot 10^{-6}$ , для урану  $\alpha = 400 \cdot 10^{-6}$  і т. ін. Іноді в хімічних сполуках на основі *d*- і *f*-металів парамагнітна сприйнятливість надзвичайно висока, досягає величини  $\alpha = 10^{-2}$ ; наприклад, для кристала  $\text{MnCl}_2$   $\alpha = 14\,350 \cdot 10^{-6}$ , а для кристала  $\text{CoCl}_2$   $\alpha = 122\,000 \cdot 10^{-6}$ .

**Температурна залежність** магнітної сприйнятливості парамагнетиків (див. рис. 5.5, крива П1) добре описується класичною теорією Ланжевена: магнітна сприйнятливість визначається формулою

$$\alpha = \frac{Nm_a^2}{3k_B T}, \text{ де } N - \text{кількість парамагнітних атомів в одному молі речовини;}$$

$T$  – температура;  $k_B$  – стала Больцмана;  $m_a$  – магнітний момент атома. Цю формулу отримано методами статистичної фізики для системи невзаємодіючих атомів, що перебувають у слабкому магнітному полі за досить високої температури (коли  $m_a H < k_B T$ ).

Таким чином, із підвищенням температури у разі незмінної напруженості поля дія теплового руху зростає (що дезорієнтує магнітні моменти частинок), і магнітна сприйнятливість парамагнетиків знижується за законом Кюрі:  $\alpha \sim K/T$ , де  $K$  – стала Кюрі. Аналогічною температурною залежністю характеризується і діелектрична сприйнятливість  $\chi$  системи не взаємодіючих електричних диполів:  $\chi \sim K/T$ . Слід зазначити, що і температурна залежність провідності металів приблизно діє за законом  $\sigma \sim K/T$  через розсіювання електронів на теплових коливаннях ґраток і, як наслідок, зниження дрейфової рухливості електронів. Отже, причиною типової залежності електричних і магнітних параметрів речовини (температурне зниження  $\alpha$ ,  $\chi$  і  $\sigma$  за законом  $K/T$ ) є зростання інтенсивності теплових коливань (фононів) з підвищенням температури. Фонони спричиняють розупорядкування як магнітного, так і діелектричного диполів, а також зниження дрейфової рухливості електронів.

Закон Кюрі виконується в порівняно слабких магнітних полях. У сильних магнітних полях або за низьких температур (коли  $m_a H > k_B T$ ) намагніченість парамагнітних діелектриків нелінійно наближається до  $Nm_a$  (відбувається «насичення», тобто майже всі магнітні моменти вже орієнтовані). Відхилення від закону Кюрі, зокрема поява закону Кюрі–Вейсса для  $\alpha$  і  $\chi$  вище від точки фазового переходу феромагнетиків і



сегнетоелектриків, зазвичай спричиняється *взаємодією* магнітних або електричних диполів.

Парамагнітними можуть бути й хімічні *сполуки*, іони яких не мають магнітного моменту в основному стані. Їх парамагнетизм пов'язаний із квантово-механічними особливостями, зумовленими домішкою збуджених станів, що мають магнітний момент (*парамагнетизм Ван Флека*). Параметр  $\chi$  у такому разі не залежить від температури, як і у випадку парамагнетизму електронного газу.

Експериментальне дослідження парамагнетизму проводять здебільшого методом *електронного парамагнітного резонансу*. Цей поширений у фізиці твердого тіла метод дозволяє визначати магнітні моменти окремих атомів, іонів і молекул, а також вивчати структуру складних молекул і молекулярних комплексів – виконувати тонкий структурний аналіз матеріалів, застосованих у техніці. Парамагнітні речовини використовують у техніці для досягнення наднизьких температур (парамагнітне охолодження).

***Парамагнетизм металів: механізм Паулі.*** Оскільки електрон має магнітний момент, який приблизно дорівнює одному магнетону Бора, то можна було б очікувати, що *електрони провідності у металах* роблять великий парамагнітний внесок у намагніченість, описуваний законом

Кюрі:  $\chi = \frac{N\mu_B^2}{3k_B T}$ , де  $N$  – об'ємна концентрація електронів, що у металах

дуже велика ( $N \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). Однак експериментальні дослідження показують, що насправді сприйнятливість  $\chi$  нормальних (неферомагнітних) металів *не залежить від температури*, а її значення може складати лише близько  $10^{-2}$  від того значення, що визначається механізмом Ланжевена. Парамагнетизм електронів провідності виявляється настільки слабким, що у багатьох металах діамагнетизм переважає парамагнетизм.

Як було показано Паулі, слабкість парамагнетизму вільних електронів у металі пояснює квантова теорія з урахуванням того, що електрони в металі підкоряються статистиці Фермі–Дірака.

Магнітний момент атома у «вільному просторі» виражається формулою:  $\mu = \gamma \hbar J = g \mu_B J$ , де  $\hbar J$  – повний момент кількості руху, що дорівнює сумі орбітального моменту  $\hbar L$  і спінового моменту  $\hbar S$ . Магнетон Бора визначається як  $\mu_B = e\hbar/2m$  і досить близький до спінового моменту

вільного електрона. Сталою  $\gamma$  є відношення магнітного моменту до механічного моменту – її називають *магнітомеханічним відношенням* (або *гіромагнітним відношенням*).

Для систем електронів величина  $g$  визначається як  $g = -\gamma\hbar/\mu_B$  і називається *g-фактором*, або *фактором спектроскопічного розщеплення*. Він являє собою відношення магнітного моменту системи, вираженого у магнетонах Бора, до моменту кількості руху системи, вираженого в одиницях  $\hbar$ . Для електронного спіну  $g = 2,0023$ , але зазвичай вважають  $g = 2,00$ . Енергетичні рівні спіну вільного електрона (без орбітального моменту) у магнітному полі  $H$  розщеплюються на величину  $\delta E = \pm\mu_B H$  (рис. 5.11). Магнітне поле включене у напрямку, що збігається з віссю  $z$ . Для електрона напрямок магнітного моменту  $\mu$  протилежний напрямку спіну  $S$ , тому  $\mu = -g\mu_B S$ . У низькоенергетичному стані магнітний момент рівнобіжний магнітному полю.

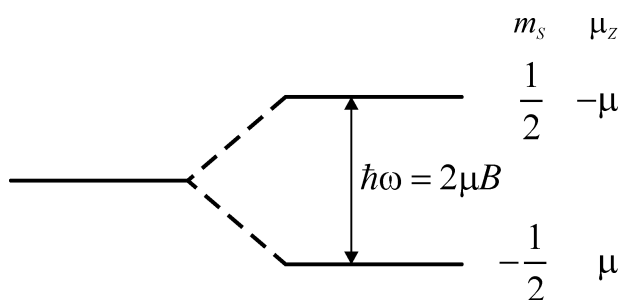


Рис. 5.11. Схема розщеплення енергетичних рівнів електрона з обліком тільки спінового моменту кількості руху; магнітне поле  $B$  напрямлено вздовж осі  $z$

Внутрішнє кристалічне магнітне поле так само, як і зовнішнє поле, призводить до розщеплення рівнів. Треба зауважити, що поведінка сполук  $3d$ -елементів (наприклад, їх оксидів та солей) відрізняється від поведінки  $4f$ -елементів, де  $4f$ -орбіталі містяться глибоко під  $5s$ - і  $5p$ -орбіталами і досить «екрановані» від електричних впливів. Навпаки, у хімічних сполуках  $3d$ -елементів електрони  $d$ -орбіталей зазнають сильного впливу, створюваного сусідніми іонами – внутрішнім кристалічним полем. Розщеплення у цьому полі може зменшувати внесок в орбітальний магнітний момент. Завдяки спин-орбітальній взаємодії спіновий момент може підсилити орбітальний момент у тому ж напрямку. За цих умов повний момент виявиться більшим, ніж чисто спіновий момент, і фактор  $g > 2$ . Експеримент показує, що цей випадок реалізується, коли  $3d$ -оболонка іонів перехідних металів заповнена електронами більше, ніж наполовину. Якщо ж вона заповнена менше, ніж наполовину, то фактор

$g < 2$ . Тільки у разі заповнення цієї оболонки електронами точно наполовину  $g = 2$ .

Для пояснення температурної сталості магнітної сприйнятливості, зумовленої слабким парамагнетизмом електронів провідності (див. рис. 5.5, лінія П2), необхідно звернутися до статистики Фермі – Дірака, якою описується рух електронів у металах. Традиційне зображення енергетичних зон електронів як порівняння розміщення зон у металах різної валентності ( $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) і в напівпровіднику  $\text{Si}^{+4}$  показано на рис. 5.12. У металах немає енергетичної щілини (забороненої зони), оскільки з  $2N$  рівнів зайнята тільки нижня половина, а верхня половина – це вакантні стани, легко заповнювані в разі порушення електронів. Проте така щілина є в кристалі Si, оскільки у  $S$  валентній зоні всі енергетичні стани цілком зайняті.

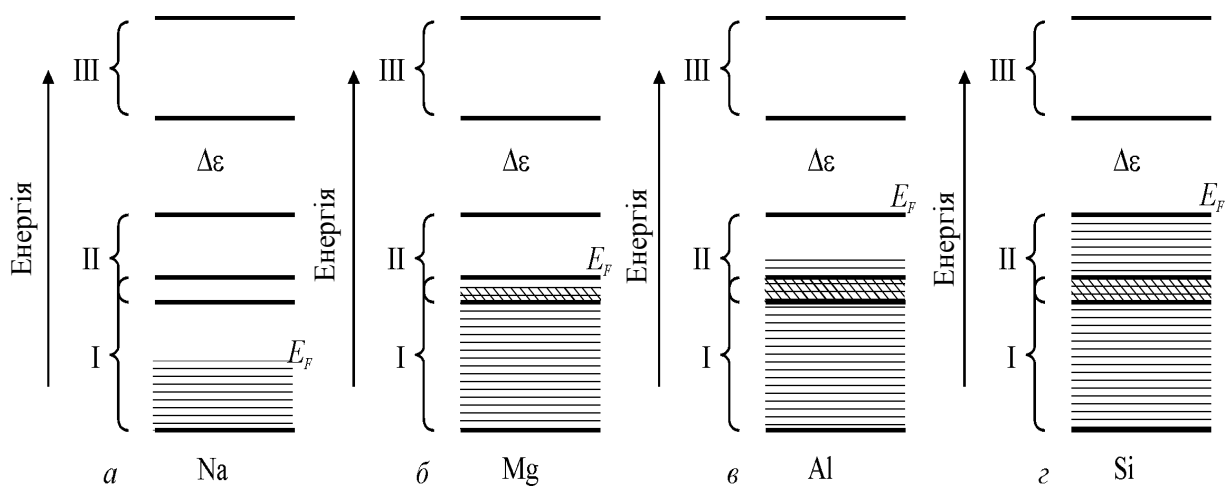


Рис. 5.12. Енергетичні зони металевих Na (а), Mg (б), Al (в) порівнянь з напівпровідником Si (г)

У спрощеній схемі на рис. 5.11 нехтувалась важлива обставина – розподіл станів всередині зони. Такий розподіл для металевого натрію показано на рис. 5.12, а. У кожній зоні є  $N$  рівнів, або станів. Оскільки в будь-якій зоні міститься  $2N$  електронів, то у верхній частині є вакантні стани. У кремнії зони I і II цілком заповнені, рис. 5.12, в.

Густина станів  $N(E)$  максимальна приблизно у середині зони, причому ця густина у нижній половині зони зростає за параболічним законом, рис. 5.13. За відсутності нагрівання та інших активуючих факторів (наприклад, електричного поля) електрони займають у зоні нижчі стани, а більш високі енергетичні рівні залишаються порожніми. Зайняті й порожні стани (рівні енергії) розділяє енергія Фермі  $E_F$ .

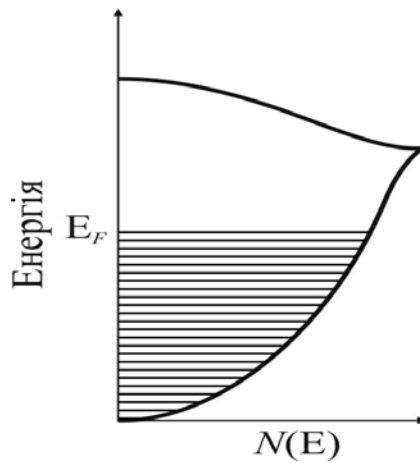


Рис. 5.13. Схематичний розподіл щільності станів одновалентного металу (для натрію). Число станів на одиницю енергії  $N(E)$  у нижній частині зони зростає по параболічному законі. Стани заповнені до рівня Фермі  $E_F$

Магнітне поле змінює енергію електронів. Для пояснення цього припустимо, що показані на рис. 5.14 заповнені електронами стани розділено на дві підзони – у лівій підзоні розміщені електрони з напрямком спіну «вгору», а в правій підзоні – з напрямком спіну «вниз» (рис. 5.14, а). Без впливу магнітного поля кількість цих станів однакова. На рис. 5.14, б схематично показано як під дією зовнішнього магнітного поля утворюється надлишок станів зі спінами, напрямлених «вгору», – це і є механізмом виникнення парамагнетизму Паулі.

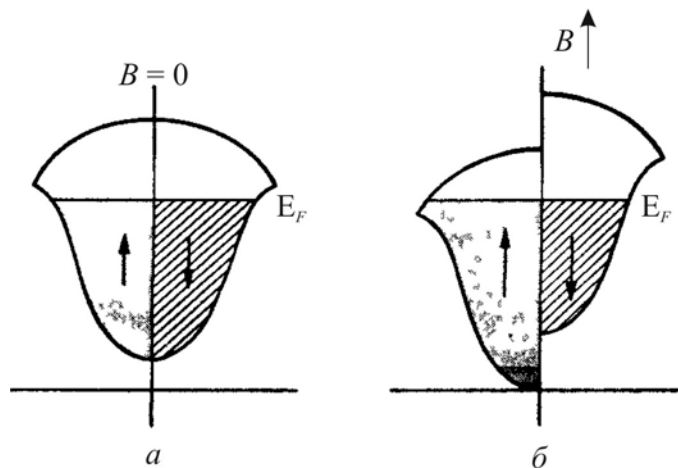


Рис. 5.14. Електронний парамагнетизм Паулі за температури 0 К: а – у відсутності магнітного поля; б – надлишкова орієнтація спінів у разі включеного поля  $B$

**Температурна залежність парамагнітної сприйнятливості  $\chi_P$ .** У разі термічного збудження з енергією  $k_B T$  межа зайнятих і вільних станів «розмивається» відповідно до розподілу Фермі:

$$F(E) = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{E - E_F}{k_B T} \right] \right\}^{-1}.$$

Для більшості електронів у металі ймовірність того, що спіновий момент під впливом зовнішнього поля повернеться в напрямку поля, дорівнює нулю, оскільки стани нижче від рівня Фермі зі спіном уздовж поля вже зайняті. Тільки в невеликій частині електронів з енергіями  $k_B T$ , що містяться у верхній частині розподілу Фермі, спіни мають змогу повернутися в напрямку поля, і в такий спосіб лише частина від загальної кількості електронів (пропорційна  $k_B T$ ) робить внесок у магнітну сприйнятливність.

З цієї причини парамагнітна сприйнятливність  $\chi_P$  мала б зростати з підвищенням температури пропорційно величині  $T$ . Однак діє і протилежний механізм: через температурні коливання кристалічної ґратки, інтенсивність якої також пропорційна  $T$ , парамагнітний внесок механізму  $\chi_P$  має зменшуватися з підвищенням температур як  $1/T$ . У підсумку механізм Паулі призводить до *температурної сталості парамагнітного внеску*, як це було показано на рис. 5.5 (лінія П2).

На магнітну сприйнятливність *металів* впливає та обставина, що тільки найбільш віддалені від ядер електрони атомів металу вільні. Оцінюючи магнітну сприйнятливність металів, необхідно враховувати, що саме ці електрони підпадають під статистику Фермі. Вільні електрони металу роблять як діамагнітний, так і парамагнітний внесок у сприйнятливність, але оскільки їх парамагнетизм зазвичай більший за діамагнетизм, то сумарний внесок вільних електронів у сприйнятливність зазвичай має парамагнітний характер.

*Діамагнетизм валентних електронів* у металах є результатом впливу на них зовнішнього магнітного поля. Поле діє на рухомі електрони, змушуючи їх переміщатися між зіткненнями по спіральних, а не по прямолінійних траєкторіях. Цей ефект є діамагнітним, але він не настільки великий.

Отже, парамагнетизм валентних електронів *більшості металів* робить невеликий внесок у магнітну сприйнятливність, що не підкоряється закону Кюрі і не залежить від температури. Справді, хвильові функції валентних електронів у твердому тілі вже не мають атомного характеру, але так же кожен помітний за імпульсом енергетичний стан валентного електрона має два спінові стани. У валентній зоні всі «глибинні» рівні (значно нижчі від рівня Фермі) цілком заповнені електронами з протилежними спінами, тому ці електрони не можуть орієнтувати спінові моменти прикладеним ззовні магнітним полем. До такої переорієнтації здатна тільки невелика частина електронів у смузі  $k_B T$  поблизу енергії Фермі, що набагато більша від теплової енергії:  $E_F \gg k_B T$ . Кількість

електронів, здатних до переорієнтації зовнішнім магнітним полем, збільшується пропорційно температурі металу  $T$ . Але сприйнятливість у цьому разі не зростає, оскільки тепловий рух руйнує орієнтацію спінів цих електронів з інтенсивністю  $1/T$ , що й пояснює температурну незалежність магнітної сприйнятливості вільних електронів металу.

Парамагнетизм  $d$ - і  $f$ -електронів у *перехідних металах і лантаноїдах* виявляється таким, що відповідає орієнтаційному механізму Ланжевена – Кюрі. Треба відмітити, що у перехідних металах, як то впливає з рис. 5.15, спостерігається значне зростання парамагнітної сприйнятливості в міру наближення їх порядкового номера до «тріади заліза» (Fe–Co–Ni). На початку ряду (див. табл. 5.1) кальцій і кальцій діамагнітні, оскільки в них  $d$ -оболонка не містить електронів. Точно так же у кінці ряду перехідних металів діамагнітними є мідь і цинк, оскільки їхня  $d$ -оболонка заповнена цілком. Подібна ситуація спостерігається й у лантаноїдах (табл. 5.2): лантан (з порожньою  $f$ -оболонкою) і лютецій (з цілком заповненою  $f$ -оболонкою) – діамагнітні.

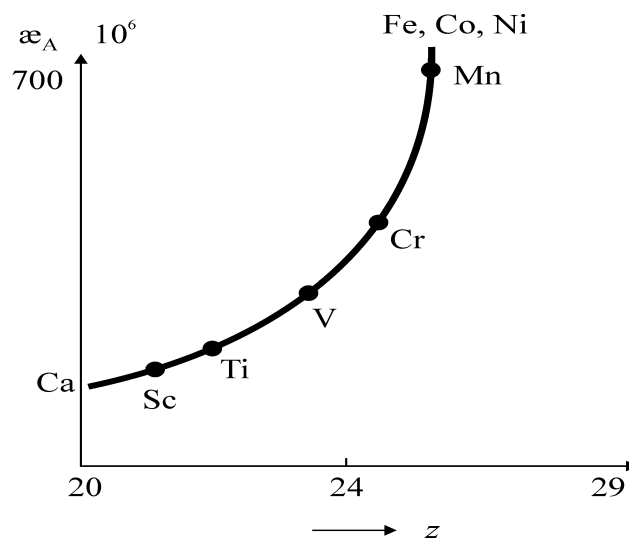


Рис. 5.15. Магнітна сприйнятливість перехідних металів 4-го періоду,  $z$  – номер елементу

**Спін електронів.** Якщо основною фізичною причиною діамагнетизму можна вважати *орбітальний рух* електронів в атомах та іонах, то парамагнетизм зобов'язаний *спіновим моментам* частинок.

Величину спіну позначають буквою  $s$ , частинка зі спіном  $1/2$  і електричним зарядом  $e$  має магнітний момент

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Ця величина – *магнетон Бора* – становить приблизно  $10^{-20}$  ерг/Гс. Необхідно відзначити, що електронний магнітний момент – незвичний вектор, оскільки він може орієнтуватися в просторі *тільки двома способами*: або по полю, або проти нього. Відповідно і момент кількості руху електрона завжди орієнтується  $g = 2s + 1$  способами; якщо спін  $s = 1/2$ , цих способів усього два.

У *класичній* фізиці кожна заряджена рухома частинка має момент кількості руху  $L$  і індукує магнітний момент  $L_{\text{гклс}} = Le/mc$ . Вираз для магнітного моменту показує, що  $g_{\text{кв}}$  – квантовий коефіцієнт пропорційності між спіновим моментом  $1/2\hbar$  і магнітним моментом  $\mu$  – удвічі більший від класичного моменту  $g_{\text{кл}} = Le/2mc$ . Величину  $g$  називають *гіромагнітним відношенням*.

Розглядання електричних і магнітних властивостей речовини дає змогу глибше зрозуміти природу взаємодій. Електричні поля атомних ядер великі і визначаються кількістю протонів у ядрі. Однак *ядерний магнетизм на три порядки менший від електронного магнетизму*, і тому в процесі вивчення електронного магнетизму властивості ядер можна не враховувати. Треба однак відзначити, що метод ядерного магнітного резонансу «на протонах» використовують як у фізиці, так і в медицині для діагностування тонкої структури речовини.

Як показує експеримент, розмір ядра атома становить  $10^{-13}$  см, тобто нехтовно малий порівняно з розміром атома ( $10^{-8}$  см). Оскільки маса ядер на чотири порядки перевищує масу електронів, то можна із задовільним наближенням вважати ядро «нескінченно важким» для вивчення електронних процесів, що й використовується у фізиці конденсованих середовищ для обґрунтування зонної теорії електронних спектрів («адіабатична гіпотеза»).

Магнітна енергія взаємодії частинок в атомі оцінюється як  $U_{\text{М}} \approx \mu_{\text{Б}}^2/a^3$ , де  $\mu_{\text{Б}}$  – магнетон Бора;  $a$  – середня відстань між електронами. Енергія електростатичної взаємодії двох електронів у цих же умовах  $U_{\text{кул}} = e^2/a$ . Якщо оцінити відношення двох енергій, то

$$U_{\text{М}}/U_{\text{кул}} \approx (1/137)^2.$$

Отже, магнітна взаємодія електронів набагато поступається його електростатичній взаємодії. Для фізики магнетизму важливо також і те, що стала тонкої структури (1/137) передбачає невелике значення магнітної

сприйнятливості діамagnetиків: діамagnetна сприйнятливість оцінюється як  $\alpha^2 = (1/137)^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ , що узгоджується з експериментальними даними.

Про магнітні властивості електронів свідчать численні експерименти. *Розщеплення атомного потоку* в магнітному полі на окремі пучки (ефекти Штерна і Герлаха) показали, що магнітні моменти атомів у зовнішньому магнітному полі орієнтовані не як завгодно, а лише під певними кутами до напрямку магнітного поля, тобто спостерігається просторове квантування.

Одним з прямих проявів магнітних властивостей атома є ефект Зеємана, який полягає в *розщепленні спектральних ліній атомних спектрів*, коли випромінюючі атоми поміщені у магнітне поле. Досліджувався спектральний склад світла, випромінюваного як паралельно магнітному полю (поздовжній ефект Зеємана), так і перпендикулярно полю (поперечний ефект). Вздовж напрямку магнітного поля замість однієї не поляризованої спектральної лінії  $\nu_0$ , що спостерігається за відсутності магнітного поля, під час вмикання поля спостерігаються дві симетрично зміщені лінії з частотою  $\nu_1$  і  $\nu_2$ , які поляризовані по колу, рис. 5.16.

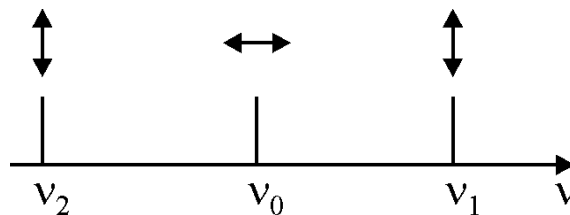


Рис. 5.16. Пояснення до поперечного ефекту Зеємана

У напрямку, перпендикулярному магнітному полю, спостерігаються три спектральні лінії:  $\nu_0$  – лінійно поляризована вздовж поля, і дві лінії  $\nu_1$  і  $\nu_2$ , зміщені так само, як і в поздовжньому напрямку, але лінійно поляризовані. Цей ефект має пояснення з точки зору класичної електронної теорії Лоренца. Вважається, що електрон в атомі рухається по круговій орбіті радіуса  $r$  з кутовою частотою  $\omega_0$ . Магнітне поле  $H$  спрямовано перпендикулярно площині орбіти. У відсутності магнітного поля на електрон діє доцентрова сила  $F_0 = m_e \omega_0^2 r$ . Під час вмикання магнітного поля змінюється магнітний потік через площу орбіти у часі, в результаті чого виникає електричне поле, спрямоване по дотичній до орбіти. Це поле і змінює швидкість руху електрона по орбіті.

Одночасно з електричним полем на рухомий електрон діє сила Лоренца, спрямована по радіусу, яка забезпечує незмінність радіусу орбіти. Завдяки цьому включення магнітного поля змінює тільки кутову



частоту електрона, не змінюючи його радіуса орбіти. Додатковий рух електрона, обумовлений включенням магнітного поля, створює своє магнітне поле, спрямоване проти зовнішнього поля. Це і є діамагнітний ефект.

### 5.3. Феромагнетизм

Магнітні кристали та полікристали зі спіновим і орбітальним упорядкуванням елементарних магнітних моментів демонструють «сильний» магнетизм – у тому змісті, що магнітна проникність у них може бути дуже великою, а самі вони можуть бути джерелом сильних магнітних полів, які мають широке застосування в техніці.

Під час розгляду парамагнетизму у розділі 5.2 було показано, що деякі атоми, які мають не до кінця заповнені електронні оболонки, мають власний магнітний момент і по суті поведуться як невеликі постійні магніти. Ступінь намагніченості кристала визначають за сумарним магнітним моментом, що є векторною сумою атомарних магнітних моментів.

Власний магнітний момент можуть мати атоми перехідних підгруп Періодичної системи Д. І. Менделєєва, оскільки вони містять не цілком заповнені внутрішні електронні оболонки, в яких наявні електрони з неспареним спіном. Наприклад, (табл. 5.1) в атомі заліза навколо ядра рухаються 26 електронів. Вісімнадцять з них заповнюють внутрішні оболонки так само, як і в атомі аргону. Однак у *d*-оболонці атома заліза розміщено тільки шість з можливих 10 електронів; тому ця оболонка не заповнена, і у ній залишаються чотири вільні місця (див. рис. 5.8). Більш того, чотири магнітні моменти електронів у *d*-оболонці атома Fe самовпорядковуються у некомпенсовану спінову магнітну систему. Саме така особливість *d*-оболонок й зумовлює існування великого власного магнітного моменту в атомах елементів групи заліза.

З утворенням кристала з атомів, що мають магнітні моменти, наприклад із заліза, може реалізовуватися один з декількох різних способів розміщення магнітних моментів окремих атомів відносно один до одного. Найпростіші типи впорядкування у двовимірному випадку було показано на рис. 5.4. Вістря стрілки позначено північний полюс малого магніту, пов'язаного з атомом. Якщо магнітні моменти орієнтовані випадково, як показано на рис. 5.4, *a*, то повний власний магнітний момент кристала дорівнює нулю, і такий стан називається парамагнітним. Коли прикласти

магнітне поле до такого кристала, то відбувається *змушене впорядкування* магнітних моментів з переважною їх орієнтацією по полю, що і створює в кристалі невеликий сумарний магнітний момент (парамагнетизм).

Упорядковані структури на рис. 5.4, б, в було показано надто спрощено – лише для порівняння з невпорядкованими структурами. Більш детально різні упорядковані структури зображено на рис. 5.17.

Простій *феромагнітній* структурі відповідає рис. 5.17, а – тут усі магнітні моменти атомів напрямлені однаково. Прикладом таких феромагнетиків є метали Fe, Ni, Co, Gd та Dy. Такі впорядковані металеві кристали поводяться як постійні магніти (якщо вони однодоменні).

Найпростішу впорядковану *антиферомагнітну* структуру, також колінеарну, але магнітні моменти в якій напрямлені зустрічно і взаємно компенсуються, показано на рис. 5.17, б. Вісь, по якій напрямлені ці моменти, називається віссю *антиферомагнетизму*.

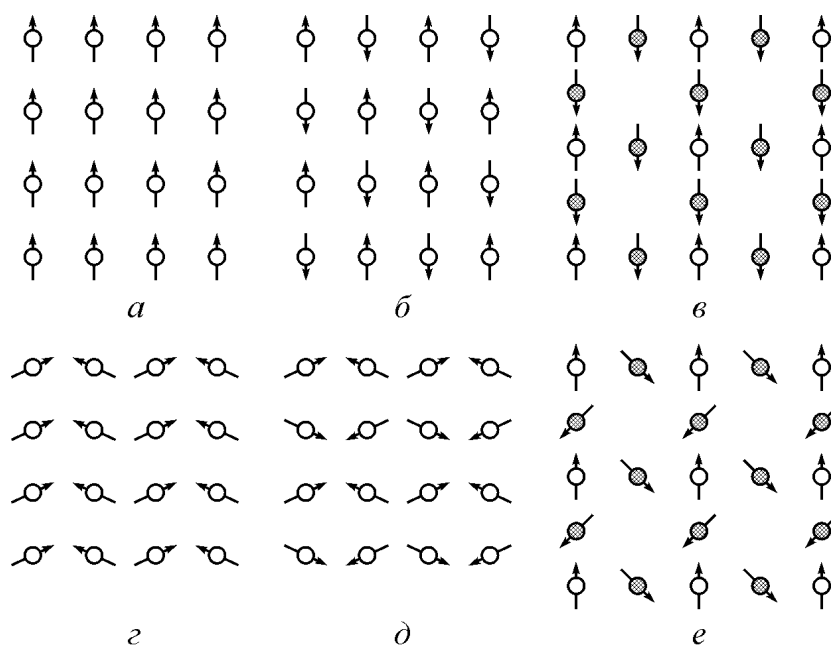


Рис. 5.17. Різні типи впорядкованих магнітних структур (пояснення приведені в тексті)

Кристалографічно всі атоми, що мають однаковий напрямок магнітних моментів у структурі, можна об'єднати у *магнітні підрешітки*. У показаному на рис. 5.17, б випадку всі атоми, магнітні моменти яких напрямлені «вгору», утворюють одну підрешітку, а атоми з протилежним напрямком магнітних моментів – іншу підрешітку. Ці дві підрешітки утворюються атомами, що перебувають в *еквівалентних позиціях* (дві еквівалентні магнітні підрешітки).

У загальному випадку магнітна структура може містити декілька підрешіток, утворених атомами у кристалографічно-нееквівалентних позиціях. Магнітна підрешітка – це сукупність усіх атомних магнітних моментів, що

можна отримати за допомогою рівнобіжних перенесень (трансляцій) на відстані, кратній періоду елементарної комірки. Типовими представниками кристалів з антиферомагнітною структурою є оксиди перехідних металів Mn, Ni, Co, Fe, а також багато їх фторидів, хлоридів, сульфідів, селенідів й ін.

У *феримагнітній* колінеарній структурі (рис. 5.17, в) сусідні атоми також мають антипаралельну орієнтацію, але сумарний магнітний момент елементарного осередку кристала відмінний від нуля. Така структура має спонтанну намагніченість, оскільки магнітні моменти іонів різних підрешіток виявляються некомпенсованими. Неповна компенсація може бути зумовлена декількома причинами. По-перше, на елементарну магнітну комірку може припадати різна кількість іонів, що належать до двох підрешіток (величини магнітних моментів іонів у цьому разі можуть бути однаковими). По-друге, магнітні моменти іонів для двох різних підрешіток можуть відрізнятися за значенням. Найчастіше реалізуються обидві причини, як це показано на рис. 5.17, в. Феримагнетизм часто називають *некомпенсованим антиферомагнетизмом*, що краще відображає природу явища.

Наведені типи магнітних структур належать до *колінеарних* магнітних структур. Існують також різні типи *неколінеарних* магнітних структур, деякі з яких показано на рис. 5.17. *Слабконеколінеарна* магнітна структура (рис. 5.17, г), властива *слабким феромагнетикам* і характеризується наявністю невеликого результуючого магнітного моменту (на рис. 5.17, г він напрямлений вгору). Це зумовлює незначне «скошування» напрямків антиферомагнітного упорядкування магнітних моментів підрешіток. До слабких феромагнетиків належать кристали  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит), FeBO<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, карбонати MnCO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub>, NiCO<sub>3</sub>, а також ортоферити RFeO<sub>3</sub> та ортохромити RCrO<sub>3</sub> (R – іон рідкісноземельного елемента).

Можлива також і *слабконеколінеарна антиферомагнітна структура* (рис. 5.17, д), що не має результуючого моменту. До *сильнонеколінеарних* магнітних структур належить показана на рис. 5.17, е трикутна (кутова) структура. У цьому випадку магнітна підрешітка, утворена зачорненими атомами, розбивається на дві підрешітки, магнітні моменти яких напрямлені під кутом один до одного й у результаті створюють момент, антипаралельний моменту третьої підрешітки. Це – окремий випадок феримагнітних структур. Відомі й більш складні випадки «гвинтового» та «гелікоїдального» магнітного упорядкування, що тут не розглядаються.

**Фізична природа феромагнетизму.** Необхідно розглянути причини того, що у деяких матеріалах (феромагнетиках) за порівняно невисоких температур магнітні моменти окремих атомів упорядковуються, а в деяких матеріалах (парамагнетиках) – ні. Коли постійний магніт поміщено у постійне магнітне поле, то магнітний момент цього магніту прагне зайняти положення *у напрямку поля*. У кристалі кожен іон, що має магнітний момент (до них належать здебільшого кристали, що містять *d*- і *f*-метали), створює навколо себе магнітне поле. Якщо магнітний момент іона досить великий, то й створюване ним постійне магнітне поле може *змусити* магнітні моменти найближчих сусідніх моментів зорієнтуватися паралельно, як і він сам. Це може відбуватися у тому випадку, коли енергія взаємодії магнітних моментів атомів більша від енергії теплових коливань ( $k_B T$ ) кристалічної решітки. Взаємодія між магнітними моментами іонів може бути двох типів: обмінною і дипольною. Обмінна взаємодія є чисто квантовим ефектом і зазвичай сильніша за дипольну. Основні феромагнетики наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Температура Кюрі  $T_K$  та магнітна індукція насичення  $B_S$  за температури 293 К деяких феромагнетиків

Речовина	$T_K$ , К	$4\pi B_S$ , Гс
Fe	1043	21580
Co	1604	17900
Ni	631	6084
Gd	293	–
Dy	87	–
CrTe	339	3100
FeCo	1243	24000
MnBi	633	7800
NiMn	733	9000
EuO	97	–
EuH <sub>1,86</sub>	24	–
MnAs	318	8400
MnB	533	1850
GdFe <sub>2</sub>	803	5000

Носіями феромагнетизму є некомпенсовані *спіни* електронів, пов'язані з *орбітальними моментами* електронів в атомах або іонах кристалічної решітки. В обох випадках електрони мають і магнітний, і механічний моменти. Тому в процесі намагнічування феромагнетик

здобуває як магнітний момент  $M$ , що складається з упорядкованих магнітних моментів електронів, так і відповідний механічний момент  $P$ . Їх відношення  $M/P$  дорівнює  $-q\mu/2m$ , якщо намагнічування зумовлюють орбітальні магнітні моменти атомів, і  $-q\mu/m$  – якщо спінові магнітні моменти.

Ряд експериментів свідчать на користь таких припущень:

1. Магнітомеханічний ефект – поява механічного моменту від намагнічування – був досліджений уперше Ейнштейном і де Гаазом. Залізний стрижень підвішували на пружній нитці всередині соленоїда; у міру намагнічування стрижень повертався і закручував нитку. У разі зміни напрямку поля, що намагнічує стрижень, змінювався і напрямок його обертання. З цього експерименту було визначено *гіромагнітне відношення*  $M/P = -q\mu/m$ , звідки випливає, що цей ефект зумовлено спінами електронів.

2. В зворотному експерименті спостерігалось намагнічування залізного стрижня у разі швидкого його обертання. Таке намагнічування спричиняється прагненням електронів (своєрідних «вовчків», що мають момент кількості руху) розміщуватися у напрямку осі обертання стрижня. У такому експерименті разом з механічними моментами орієнтуються і магнітні моменти електронів. Це також указує на істотну перевагу спінового магнетизму.

3. У ще одному досліді попередньо намагнічений стрижень піддавався швидкому нагріванню вище температури точки Кюрі. У результаті раніше орієнтовані «електронні вовчки» набували хаотичного напрямку, і тому в разі розмагнічування стрижень набував обертального імпульсу, який можна було безпосередньо виміряти з експерименту. І у цьому випадку гіромагнітне відношення свідчило про те, що феромагнетизм зумовлений не орбітальним, а спіновим моментом електронів.

Проте розрахунки показують, що *тільки магнітна взаємодія спінів не здатна забезпечити їх рівнобіжну орієнтацію*, характерну для феромагнетиків за температури, нижчої від точки Кюрі. Доводиться припустити (Вейсс), що стійку орієнтацію спінів зумовлює *молекулярне поле*, що має немагнітну природу. Я.М. Френкелем було показано, що сили, які змушують магнітні моменти атомів певним чином орієнтуватися один відносно одного, мають *електростатичну природу*. Вони виникають у результаті *обмінної взаємодії електронів внутрішніх недобудованих оболонок атомів*.

Обмінна взаємодія розглядається в квантовій механіці вже під час побудови теорії молекули водню. У разі малих частинок, що мають магнітний момент (таких, наприклад, як електрони), накладання магнітного поля приводить до того, що проекція вектора спіну на напрямок магнітного поля може набувати лише двох значень:  $\pm 1/2\mu_B$ , де  $\mu_B$  – одиничний магнітний момент, названий магнетоном Бора. Для двох-електронної системи неможливо вказати, який із двох електронів у якому стані перебуває. Однак за принципом заборони Паулі два електрони не можуть міститися на одному енергетичному рівні і мати однакові спінові квантові числа. У квантовій механіці це враховують за допомогою введення вимоги *антисиметричності* хвильової функції, тобто коли два електрони міняються місцями, то їх хвильова функція має змінити знак.

Обмінна взаємодія є електростатичною, але це не проста (кулонівська), а *квантова взаємодія*. У механізмі обмінної взаємодії електронів важлива роль приділяється напрямку спінів сусідніх атомів. *Обмінною* таку взаємодію назвали тому, що в процесі цієї взаємодії електрони сусідніх магнітних атомів немовби міняються своїми місцями. Результатом обмінної взаємодії електронів є те, що спінові моменти електронів установлюються паралельно один одному, тому й виникає *спонтанна намагніченість* (без участі зовнішнього поля  $H$ ).

Оскільки спіновий і орбітальний моменти електронів взаємозалежні, то можна стверджувати, що спонтанна намагніченість створюється впорядкуванням магнітних моментів атомів. Під час нагрівання до температури Кюрі тепловий рух руйнує упорядковане розміщення моментів атомів, створене обмінною взаємодією. Звідси випливає, що чим більша обмінна взаємодія у феромагнетику, тим вищою має бути його температура Кюрі, за якої руйнується магнітний порядок.

Заповнення рівнів електронами у феромагнетику показано на рис. 5.18. Стани електронів на рис. 5.18, *а* розподіляють *відповідно до напрямку спінів*. Обмінна сила, що виникає через магнітний зв'язок, змінює енергетичні стани. При цьому стани з несприятливо орієнтованими спінами переходять на вищі енергетичні рівні, а стани зі сприятливо орієнтованими спінами опускаються до більш низьких рівнів (рис. 5.18, *б*).

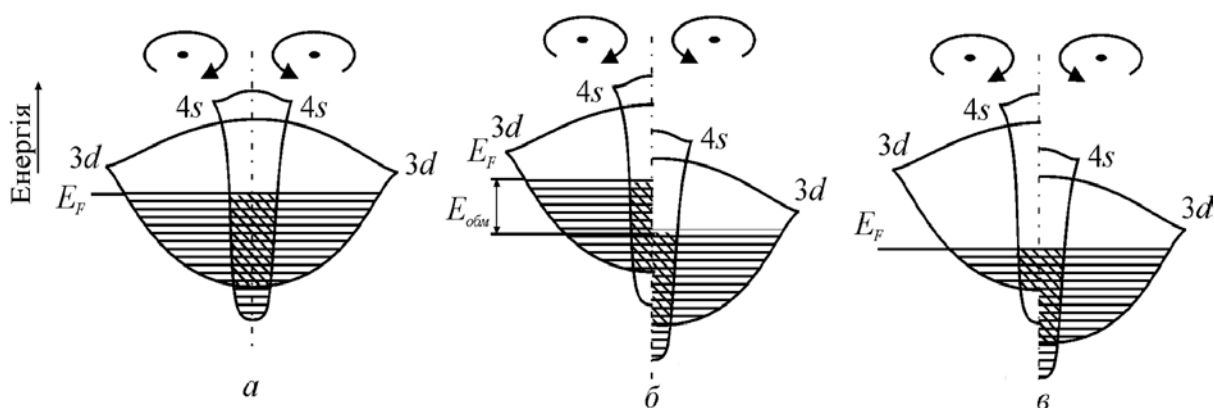


Рис. 5.18. Обмінна енергія  $E_{\text{обм}}$ : *a* – густина  $3d$ - і  $4s$ -станів за двома напрямками спінів; *б* – зміна густини станів у магнітному полі; *в* – вирівнювання енергії Фермі

Ця різниця енергій і називається обмінною енергією. Спіни деяких електронів змінюються на протилежні, що й дозволяє таким електронам перейти в стани з меншою енергією. Тому виявляється некомпенсованість кількості спінів (рис. 5.18, *в*). Для металевого заліза ця некомпенсованість досягає 2,1 електрона на атом.

В обмінний інтеграл входять як додатні, так і від’ємні члени, тому його знак може бути як додатним, так і від’ємним. Цей знак визначає, яка саме орієнтація спінів електронів, що беруть участь в обмінному зв’язку, є енергетично вигідною: *паралельна* (що відповідає феромагнетизму) чи *антипаралельна* (що відповідає антиферомагнетизму). Таким чином, обмінна взаємодія характеризує різницю кулонівської енергії між випадками паралельних і антипаралельних спінів. Для феромагнетиків і антиферомагнетиків обмінний інтеграл має протилежний знак. Оскільки обмінна взаємодія спостерігається тільки для тих орбіталей, які перекриваються, то впливає, що ця взаємодія є *близькодіючою* – переважно між найближчими орбіталями. Навпаки, взаємодія спінів – власних магнітних диполів, що відбувається у решітках магнітних іонів, – є *далекодіючою* і називається *диполь-дипольною*.

Таким чином, основними магнітними взаємодіями є обмінна – близькодіюча, а також диполь-дипольна – далекодіюча.

Результати розрахунку обмінного інтеграла залежно від відношення постійної кристалічної решітки  $a$  до радіуса  $d$ -оболонки для різних металів групи заліза показано на рис. 5.19. Видно, що саме для феромагнітних металів – заліза, кобальту і нікелю – цей інтеграл позитивний, тобто *паралельне* розміщення спінів у сусідніх атомах виявляється енергетично вигідним.

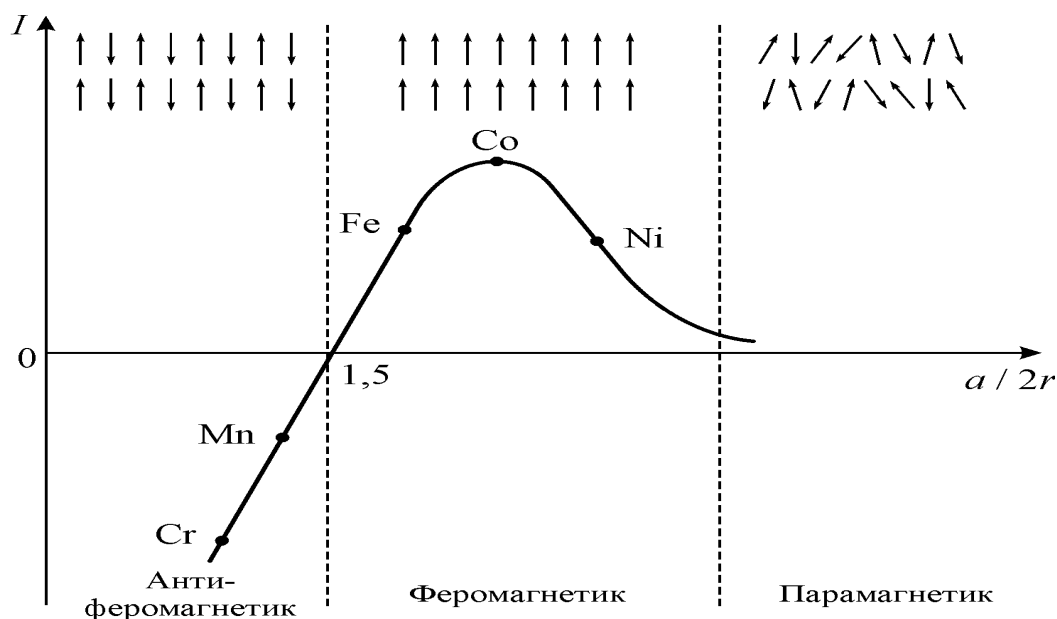


Рис. 5.19. Розрахункові дані для обмінного інтеграла для ферромагнетиків групи заліза.

Значення обмінного інтеграла впливає на температуру Кюрі, тобто чим більша обмінна енергія, тим сильніше впорядкована структура спінів може опиратися дезорієнтованій дії теплових фонових з енергією  $k_B T$ . Справді, найбільше значення обмінного інтеграла спостерігається для кобальту – його точка Кюрі становить близько 1400 К. Обмінний інтеграл є меншим для заліза ( $T_K = 1040$  К) і найменшим для нікелю ( $T_K = 509$  К). Густина станів у незаповнених оболонках ферромагнетиків має бути досить великою для того, щоб збільшення кінетичної енергії (у разі зайняття електронами більш високих вакантних рівнів) не перевищувало виграшу за рахунок обмінної енергії.

Цікаво відзначити, що чистий марганець (так само, як і інші елементи групи  $d$ -металів, у яких відношення  $a/r < 1,5$ ) не є ферромагнітним, але за значенням обмінного інтеграла він дуже близький до заліза (рис. 5.19). Тому, якщо сталу  $a$  кристалічної решітки марганцю злегка збільшити так, щоб відношення  $a/d$  виявилось більшим за 1,5, то можна очікувати, що *марганець стане ферромагнетиком*. Експеримент це підтверджує. Так, введення в марганець невеликих кількостей азоту, що зумовлює збільшення параметра його кристалічної ґратки, дійсно призводить до виникнення у Mn ферромагнетизму. Ферромагнітними можуть бути також *сплави з марганцем*, у яких жодна з компонентів у чистому вигляді не є ферромагнітною. Наприклад, це сплав Mn–Cu–Al, а також сполуки MnSb, MnBi і деякі інші, у яких атоми марганцю містяться на відстанях, більших, ніж атоми кристалічної решітки чистого марганцю.

Як видно, для виникнення ферромагнетизму потрібний якийсь «оптимум» міжатомної відстані в кристалічній решітці. Якщо атоми



надмірно зближуються (Ti і Cr), то відбувається значне розосередження енергетичної смуги електронів і швидке зростання кінетичної енергії. Якщо ж атоми розміщено надто далеко, то обмінна взаємодія виявляється недостатньою. Взаємодія самих тільки спінів (тобто диполь-дипольна взаємодія) недостатньо велика для утворення феромагнетизму.

Таким чином, наявність в атомах внутрішніх недобудованих електронних оболонок і додатний знак обмінного інтеграла, що зумовлює рівнобіжну орієнтацію спінів, є тими необхідними і достатніми умовами, за яких виникає феромагнетизм.

**Температурні характеристики феромагнетиків.** Намагніченість  $J$  (густина магнітного моменту  $M$ ) об'ємного зразка визначається як повний магнітний момент одиниці об'єму, індукований зовнішнім полем  $H$  (у якому виконується вимірювання). Магнітний «відгук» кристала на прикладене поле  $H$  характеризується магнітною сприйнятливістю  $\chi$ , оскільки  $J = \mu_0 \chi H$ . У феромагнітних матеріалах  $\chi \gg 1$  і тому це значення дорівнює магнітній проникності, що випливає зі співвідношення  $B = \mu_0 \mu H$ .

Отже, у феромагнетиках  $\chi \approx \mu$ , а  $B \approx J$ .

**Температурна залежність магнітної сприйнятливості.** У міру охолодження від високих температур (тобто охолодження з неупорядкованої парамагнітної фази) магнітна проникність (і магнітна сприйнятливість) феромагнетиків зростає і досягає максимуму за температури Кюрі  $T_K$  (рис. 5.20). У парамагнітній фазі, віддаленій від точки переходу у феромагнітну фазу, виконується закон Кюрі–Вейсса:  $\chi \approx \mu = C/(T - \theta)$ , де  $C$  – постійна Кюрі–Вейсса і  $\theta$  – температура Кюрі–Вейсса (остання трохи відрізняється від температури фазового перетворення – температури Кюрі  $T_K$ ).

Як видно із залежності *зворотної сприйнятливості*, поблизу фазового переходу критичне збільшення  $\chi(T)$  трохи сповільнюється, і тому  $\theta \neq T_K$ . Як тільки кристал стає феромагнітним, то в ньому виникає спонтанне внутрішнє поле, тому вимірювана в слабкому магнітному полі значення  $\chi \approx \mu$  швидко зменшується зі зниженням температури, утворюючи різкий максимум за температури  $T = T_K$ . Однак у сильному магнітному полі значення  $\chi \approx \mu$  продовжує збільшуватися і зі зниженням температури; тому гострий температурний максимум  $\chi \approx \mu$  у сильному магнітному полі не спостерігається.

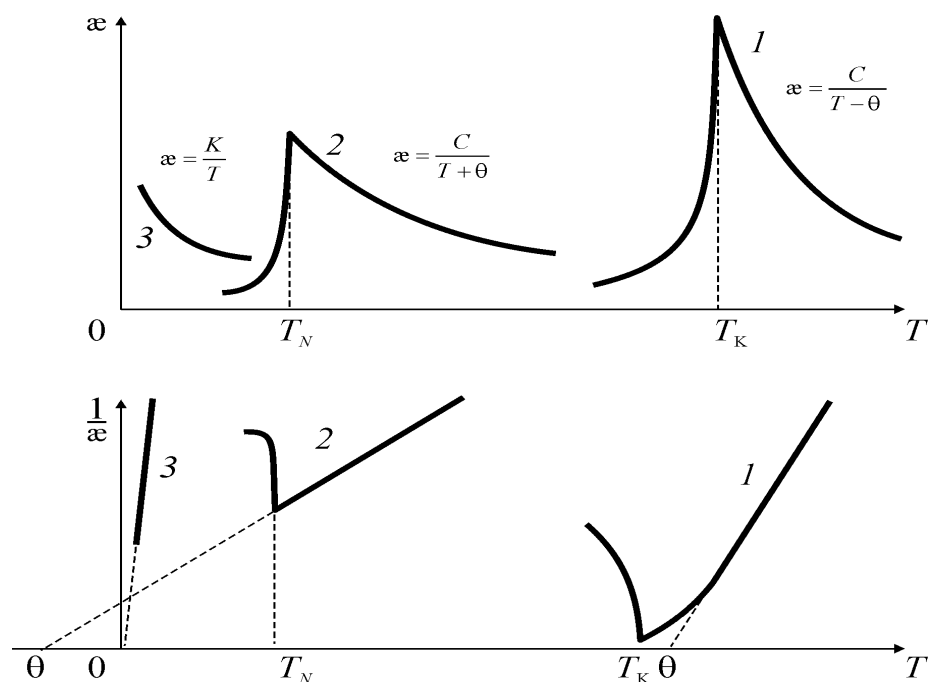


Рис. 5.20. Температурна залежність магнітної сприйнятливості та оберненої сприйнятливості для різних магнітних матеріалів ( $\theta$  – температура Кюрі-Вейсса,  $T_K$  – температура Кюрі,  $T_N$  – температура Нееля); 1 – ферромагнетик; 2 – антиферромагнетик; 3 – парамагнетик

### Температурна залежність спонтанної намагніченості.

Намагніченість, що виникає в точці Кюрі, називають спонтанною (мимовільною)  $J_{\text{сп}} \approx B_{\text{сп}}$ . Залежність максимальної намагніченості заліза, нікелю і кобальту від температури показано на рис. 5.21. По осі ординат відкладено у відносних координатах значення намагнічування. Залежність її від температури зображено однією і тією ж кривою для всіх ферромагнетиків. З підвищенням температури намагніченість зменшується і в точці Кюрі дорівнює нулю.

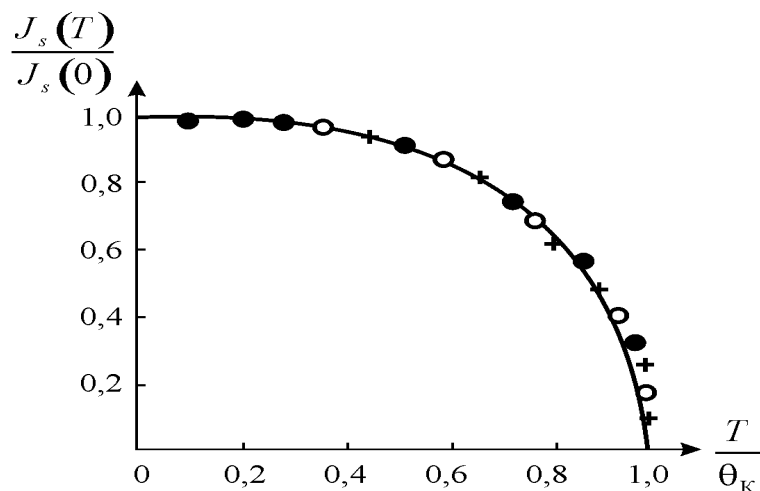


Рис. 5.21. Температурна залежність спонтанної намагніченості для різних магнітних матеріалів: ● – залізо, ○ – нікель, + – кобальт

Температуру, за якої відбувається фазовий перехід з магнітно-впорядкованого стану в невпорядкований парамагнітний стан, називають *феромагнітною точкою Кюрі*,  $T_K$ . Вище від температури  $T_K$  речовина перестає бути феромагнетиком (стає парамагнетиком) і поводить себе так само, як і багато інших парамагнітних твердих тіл. З її охолодженням до температури нижче від критичної спонтанна намагніченість виникає знову, і така залежність  $J_{\text{сп}}(T)$  спостерігається в зворотному напрямку. Інакше кажучи, спонтанна намагніченість речовини знижується з підвищенням температури і зникає у разі критичної точки.

Для кожного феромагнетика існує своя точка Кюрі, за якої він втрачає свої феромагнітні властивості. Для заліза точка Кюрі  $T_K = 770\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для нікелю  $T_K = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для кобальту  $T_K = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  і для гадолінію  $T_K = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а для диспрозійу  $T_K = -160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (зазначимо, що всі згадані феромагнетики належать до *d*- або *f*-металів).

Від значення намагніченості насичення залежать фундаментальні властивості феромагнетика. Оскільки це значення відповідає спонтанній намагніченості всередині самих доменів, то вона не залежить від способу готування феромагнітного зразка, а є властивістю, характерною для певного магнетика. Залежність  $J_{\text{сп}}(T)$  допомагає зрозуміти природу цієї величини.

Як видно з рис. 5.21, у процесі нагрівання феромагнетика спонтанна намагніченість спадає до нуля досить круто. Цю особливість температурної залежності спонтанної намагніченості пояснив Вейсс: існує *внутрішнє (молекулярне)* поле, створюване самим феромагнетиком, що прагне установити всі елементарні магнітики вздовж одного напрямку. Це поле прямо пропорційне величині вже наявної намагніченості. Теплові коливання прагнуть зруйнувати впорядкування елементарних магнітиків тим інтенсивніше, чим вища температура. Порушення впорядкування означає зменшення спонтанної намагніченості, але тоді зменшується і саме поле, що впорядковує диполі. Таким чином, спостерігається своєрідний «позитивний зворотний зв'язок»: прагнення намагніченості до нуля в міру підвищення температури дедалі більше зростає у міру зменшення намагніченості. Навпаки, зі зниженням температури намагніченість зростає тим швидше, чим збільшується її значення.

Для пояснення *внутрішнього (або молекулярного)* поля Вейсса виявилось недостатнім враховувати тільки ті магнітні сили, що діють між елементарними магнітними диполями. Було показано, що взаємодіючі

елементарні магнітики дійсно прагнуть до рівнобіжного розташування. Однак, як свідчать розрахунки відповідно до теорії Вейсса, одні тільки магнітні сили між спінами не можуть відігравати роль внутрішніх сил, оскільки ці сили приблизно на три порядки менші, ніж це потрібно для подолання дії теплового розупорядкування. Належить враховувати *електричні сили*, що діють між електронами, тобто описану вище *обмінну взаємодію*.

**Теплоємність феромагнетиків.** Температурне поведіння спонтанної намагніченості нагадує процес плавлення. Коли тверда речовина плавиться, то характерна для кристалічного стану впорядкованість розміщення атомів раптово зникає і кристал переходить у рідкий (невпорядкований) стан. Річ у тім, що інтенсивність теплових коливань атомів стає досить великою, щоб перебороти сили, які прагнуть утримати атоми в упорядкованому стані. Подолання сил зв'язку між атомами за температури плавлення призводить до значної аномалії теплоємності у точці плавлення.

Як відомо, нагрівання звичайного твердого тіла неухильно підвищує його температуру доти, доки не буде досягнуто точки плавлення. Потім, поки тверде тіло плавиться, необхідно *ввести достатню кількість тепла* для цілковитого розплавлення. Тільки після цього температура розплаву почне підвищуватися далі. Інакше кажучи, теоретично у точці плавлення теплоємність «нескінченно» велика, оскільки *введення тепла не змінює температури речовини* (реально це зводиться до дуже великого максимуму теплоємності за температури плавлення).

Аналогія між критичною температурою зникнення спонтанної намагніченості (феромагнетизму) і критичною температурою плавлення кристала підтверджується температурною залежністю *теплоємності* феромагнетику. Теплоємність феромагнетику виявляє подібне поведіння до плавлення, а саме: спостерігається різкий максимум за температури, що дорівнює критичній. Теплоємність за температури  $T_K$  усе ж таки не стає «нескінченною»: температура речовини не залишається сталою у разі підведення тепла.

Залежність теплоємності від температури для типового феромагнітного твердого тіла зображено на рис. 5.22 порівняно з теплоємністю неферомагнітного металу. У немагнітному металі (рис. 5.22, *a*) теплоємність кристалічної решітки за низьких температур

змінюється відповідно до закону Дебая  $C \sim T^3$  (крива 1), тоді як електронна частина теплоємності змінюється з температурою лінійно (крива 2). У феромагнетику спостерігається гострий максимум теплоємності за температури Кюрі, зумовлений надлишковою енергією, необхідною для розупорядкування магнітних моментів, відповідальних за феромагнетизм, рис. 5.22, б. Більш того, у поведженні теплоємності феромагнетиків виявляється ще й інша значна аномалія – яскраво виражене відхилення залежності  $C(T)$  від гладкої кривої з насиченням за високих температур, що спостерігається у немагнітних металах. Таким чином, феромагнетику властиве *спінове впорядкування*, для руйнування якого необхідно додавати енергію у всьому інтервалі температур.

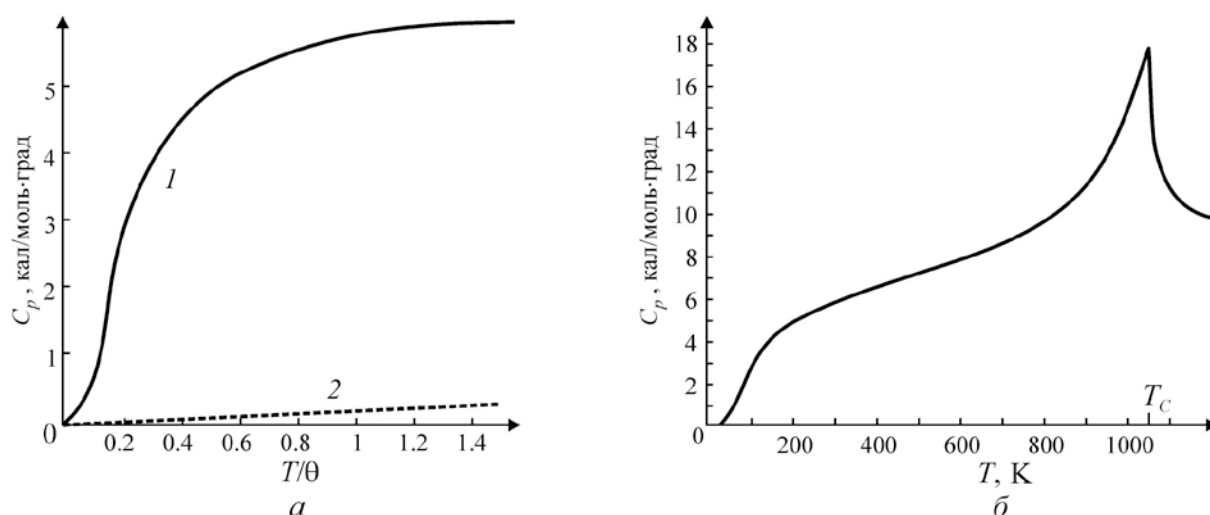


Рис. 5.22. Температурна залежність теплоємності кристалічної решітки та електронної теплоємності металів: а – звичайний немагнітний метал; б – феромагнетик (залізо)

Пікову аномалію теплоємності в критичній точці спричиняє безпорядок у розміщенні елементарних магнітів, до якого призводить мала зміна температури. Для повного розупорядкування потрібна деяка кількість теплоти, якій потрібна теплова енергія для остаточного руйнування упорядкування атомів у твердому тілі, що плавиться. Енергія намагнічування приблизно дорівнює тепловій енергії, необхідній для руйнування спонтанної намагніченості. Отже, для Fe, Co і Ni, у яких температура Кюрі порядку 1000 К, енергія намагнічування становить близько 0,1 еВ на атом, або 2000 кал/моль. Оскільки ця енергія передається кристалічній решітці у разі збільшення температури феромагнітного твердого тіла від абсолютного нуля, то теплоємність феромагнітних тіл стає більшою від теплоємності неферомагнітних твердих тіл. Внесок у теплоємність магнетиків роблять не тільки фонони, але й магнони (див. підрозд. 3.3). Тому теплоємність феромагнітних металів у широкому

інтервалі температур істотно перевищує теплоємність звичайних металів. Особливо помітний ефект підвищення теплоємності за температур, трохи нижчих від температури точки Кюрі, за яких намагніченість зменшується найшвидше. Звідси також випливає, що теплоємність за температури  $T \approx T_K$  повинна мати максимум.

**Доменна структура феромагнетиків.** Магнітний момент об'ємних феромагнітних матеріалів за температури, нижчої від точки Кюрі, значно менший, ніж його теоретичне значення для того випадку, коли всі атомні моменти напрямлені однаково. Це пояснюється утворенням *доменів*. Доменами називають ділянки, у яких усі магнітні моменти атомів напрямлені однаково, тому в межах одного домену намагніченість досягає насичення, тобто набуває максимально можливого значення. Однак у різних доменах у магнітному кристалі (або полікристалі) вектори намагніченості не паралельні один одному. Таким чином, повна намагніченість усього феромагнітного зразка менша, ніж у разі повного впорядкування орієнтації всіх атомних магнітних моментів.

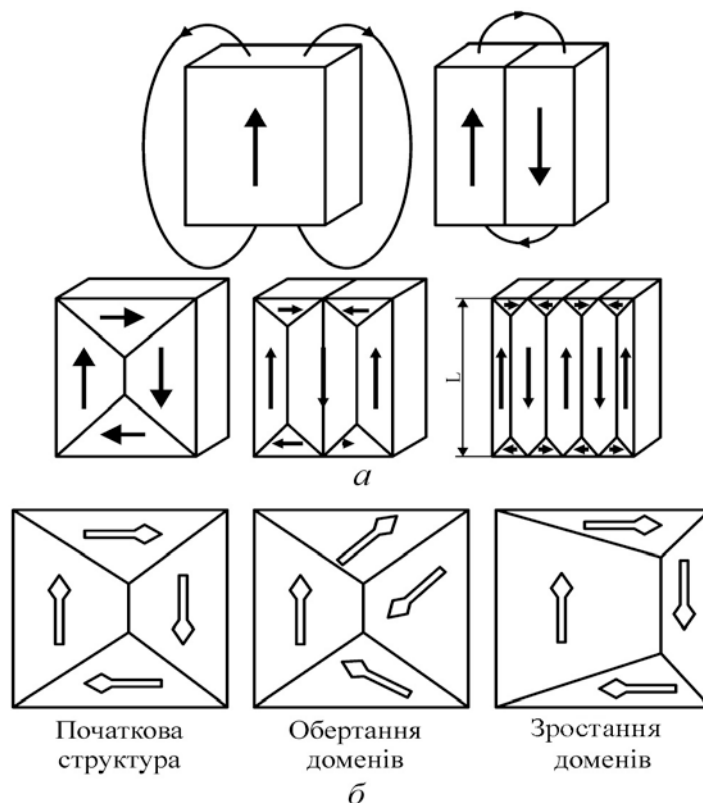


Рис. 5.23. Приклади доменної структури феромагнетиків (а), зміни доменної структури зсувом стінок доменів і зростання доменів під дією магнітного поля (б)

Приклади доменної структури показано на рис. 5.23. Така структура формується у феромагнетику завдяки тому, що вона сприяє зменшенню

магнітної енергії зразка у процесі формування доменів. Припустимо, що феромагнітний кристал складається усього з одного домену, тобто під впливом обмінних сил спіни усіх електронів недобудованих оболонок атомів вишикувалися паралельно один одному, як показано на рис. 5.23, а (зверху). Унаслідок цього кристал створює в навколишньому просторі магнітне поле. Але такий стан не є стійким, оскільки йому відповідає максимум енергії магнітної взаємодії.

Більш стійким буде такий стан, у якому магнітні поля дотичних ділянок стуляються, тобто стан, у якому сусідні ділянки кристала намагнічені протилежно один одному (на рис. 5.23 зверху показано два сусідні домени). Подальше розбиття кристала на домени ще більше знижує енергію намагніченого кристала, але до певної межі. Річ у тім, що стінка між доменами зумовлює напруження в кристалі. Такі перехідні прошарки між доменами названо «*стінками Блоха*» (рис. 5.24). Це перехідний прошарок, що розділяє два домени, намагнічені в різних напрямках.

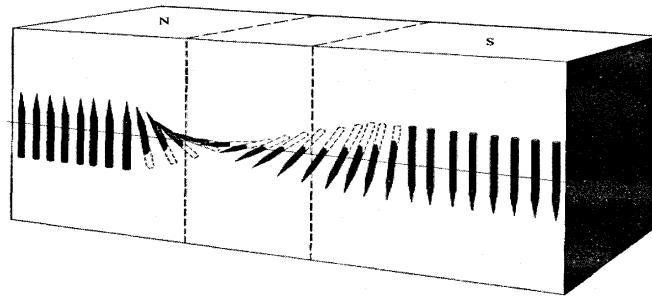


Рис. 5.24. Структура перехідного шару між доменами («*стінка Блоха*»)

Уявлення про *стінку Блоха* пов'язано з тим, що зміна напрямку спінів у разі переходу від одного домену до іншого, що має інший напрямок намагніченості, не може відбуватися стрибком на якійсь атомній площинці. Зміна напрямку відбувається тільки *поступово* і захоплює багато атомних площинок. Поступовість цього переходу зумовлюється тим, що для повної зміни напрямку спінів обмінна енергія буде меншою, коли зміна напрямку розподілена по багатьох спінах, ніж коли ця зміна відбувається стрибком.

У залізі товщина перехідного шару – доменної *стінки* – дорівнює приблизно 300 сталих решітки (близько  $1000 \text{ \AA}$ ). Результуючий розмір домену залежить від багатьох причин, але зазвичай розмір домену не перевищує декількох мікрометрів.

Отже, без впливу зовнішнього поля кристал феромагнетику має складатися з численних окремих дрібних ділянок, намагнічених до

насичення – доменів. Домени відділені один від одного прошарками – доменними стінками, у яких спіни переходять від орієнтації, властивої одному домену, до орієнтації, властивої сусідньому домену.

**Крива намагнічування феромагнетиків.** Спонтанне намагнічування є анізотропним і тому здійснюється передусім у напрямках «легкого намагнічування». Без дії зовнішнього поля домени орієнтуються один відносно одного так, що сумарний магнітний момент феромагнетика в цілому дорівнює нулю, оскільки це відповідає мінімуму вільної енергії системи. Зі збільшенням поля  $H$  феромагнетик намагнічується, здобуваючи відмінний від нуля магнітний момент. За характером фізичних явищ, що спостерігаються у феромагнетиках, процес намагнічування можна поділити на три стадії.

1. *Процес зсуву доменних меж.* Помістимо кристал, показаний на рис. 5.23, б, у магнітне поле  $H$ . Орієнтація вектора намагніченості різних доменів відносно  $H$  не однакова. У разі підсилення  $H$  енергетично вигідним буде зростання найбільш сприятливо орієнтованого домену за рахунок інших доменів. Це зростання відбувається через зсув меж доменів. Тому першу стадію намагнічування названо *процесом зсуву*. Зсув доменних меж відбувається доти, доки сприятливо орієнтований домен не пошириться на весь кристал.

Криву намагнічування монокристала показано на рис. 5.25. Процес зсуву зображено на цій кривій ділянкою «а». За невеликих значень  $H$  намагнічування відбувається плавно, але у зворотному напрямку (у разі сильних полів) процес проходить стрибкоподібно, зумовлюючи ефект Баркгаузена – стрибки доменних стінок супроводжуються шумами.

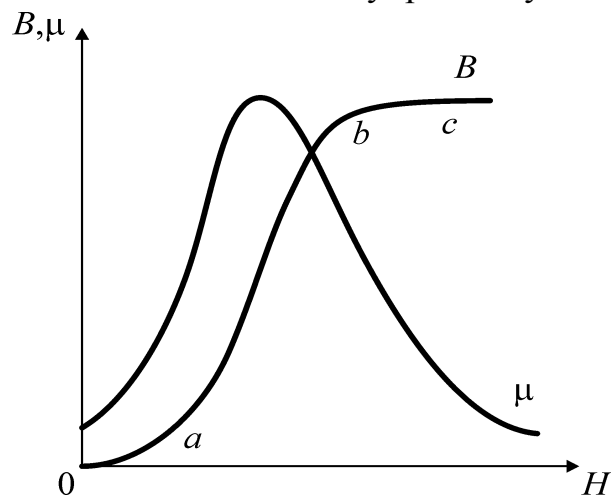


Рис. 5.25. Залежність магнітної індукції  $B$  та магнітної проникності  $\mu$  від напруженості магнітного поля



2. *Процес обертання.* Із подальшим збільшенням поля  $H$  спонтанна намагніченість  $B_{\text{сп}}$  починає змінюватись у напрямку поля. Процес намагнічування тут перебігає значно повільніше, ніж на першій стадії, і завершується тоді, коли вектор  $B_{\text{сп}}$  розміститься уздовж  $H$ . Намагніченість досягає технічного насичення (рис. 5.25, ділянка «b»).

3. *Парапроцес.* По досягненні технічного насичення зростання намагніченості зі збільшенням  $H$  хоча і різко зменшується, але зовсім не припиняється. Пояснюється це тим, що за температури, відмінної від абсолютного нуля, ще не всі спіни спонтанно намагнічених ділянок зорієнтувалися паралельно один одному. Внаслідок теплового руху атомів частина спінів має розупорядковану орієнтацію. Підвищення сильного магнітного поля може викликати переорієнтацію цих спінів. Намагнічування, що відповідає парапроцесу, полягає саме в такій переорієнтації спінів (рис. 5.25, ділянка «с»).

Зі співвідношення  $B = \mu_0 \mu H$  випливає, що магнітна проникність у разі намагнічування змінюється залежно від напруженості поля  $H$ :  $\mu \sim dB/dH$ . На ділянці різкого зростання магнітної індукції  $B$  зі збільшенням  $H$  величина  $\mu$  досягає максимуму (рис. 5.25). Коли ж темп підвищення  $B(H)$  знижується, то й значення  $\mu$  спадає в міру зростання  $H$ . Для різних феромагнітних матеріалів початкове значення  $\mu = 10^2 \dots 10^3$ , а у максимумі магнітна проникність досягає значень  $\mu = 10^4 \dots 10^6$ .

**Магнітний гістерезис.** Криву повного циклу перемагнічування феромагнетика показано на рис. 5.26. Під час перемагнічування (змінювання напрямку) магнітний момент  $M$  спочатку зростає до свого максимального значення – спонтанної намагніченості  $M_s$ , а зі зменшенням магнітного поля відстає від його зміни, тому, якщо  $H = 0$ , індукція дорівнює не нулю, а значенню  $M_r$ .

Явище відставання зміни магнітного моменту  $M$  від зміни полю  $H$  у разі перемагнічування називають *магнітним гістерезисом*, а намагніченість  $M_r$  – *залишковим магнетизмом*. Для зникнення залишкового магнетизму потрібне прикласти *зустрічне* поле  $H_c$ , що *розмагнічує* феромагнетик. Це поле називають *коерцитивною силою* (сила що утримує).

Замкнуту криву на рис. 5.26, що описує цикл перемагнічування, називають *петлею гістерезису*. Площа петлі пропорційна роботі перемагнічування одиниці об'єму феромагнетика. У процесі перемагнічування ця робота цілком переходить у теплоту і характеризує

втрати на гістерезис. Тому в разі багаторазового перемагнічування феромагнетик нагрівається, і тим інтенсивніше, чим більша площа петлі гістерезису.

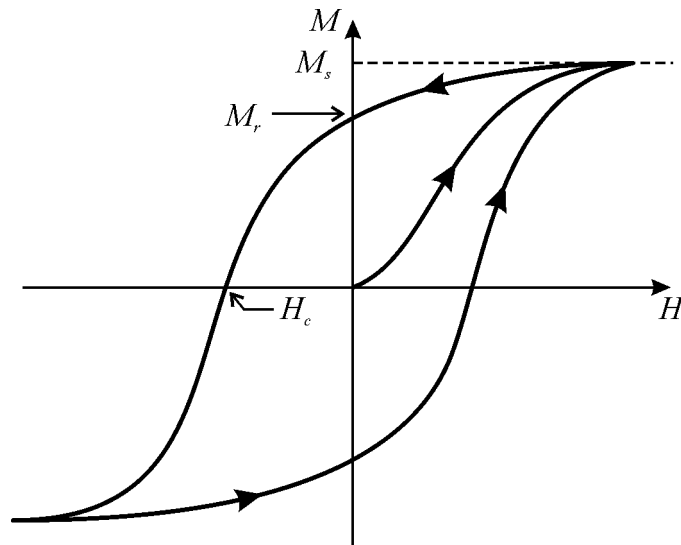


Рис. 5.26. Магнітний гістерезис

Залежно від форми і площі петлі гістерезису феромагнітні матеріали поділяють на «м'які» (низько коерцитивні) і «тверді» (високо коерцитивні).

Різні застосування магнітних матеріалів потребують різних типів кривої намагнічування. На матеріали, що використовують у електричних трансформаторах і електричних машинах, впливає швидкозмінне магнітне поле, тому їм доводиться перемагнічуватися багато разів за секунду. Це призводить до часткової втрати ефективності та до нагрівання матеріалу. Нагрівання є наслідком внутрішнього тертя, що виникає у разі безперервної переорієнтації магнітних доменів. (За підвищеної частоти матеріал нагрівається також і за рахунок струмів Фуко, що виникають у змінному полі через електропровідність феромагнетику.)

У кожному циклі втрата енергії, що виділяється у вигляді тепла, пропорційна площі, яка обмежується петлею гістерезису. Тому для подібного використання потрібні матеріали з малою або близькою до нуля коерцитивною силою, що зменшує площу петлі. Такі матеріали називають *магнітом'якими*. Ці матеріали, застосовувані для виготовлення магнітоприводів електричних машин і інших приладів, мають *малу коерцитивну силу* і велику магнітну проникність. Значення магнітної проникності кращих залізонікелієвих сплавів типу «пермалой» досягає  $\mu \sim 10^5$ , що також має велику індукцію насичення ( $B_{\text{зал}} \sim 1$  Тл), причому

коерцитивна (залишкова) сила  $H_{\text{зал}}$  становить лише 0,3 А/м. Петля гістерезису в пермалой настільки вузька, що втрати на перемагнічування виявляються приблизно в 500 разів меншими, ніж «м'якого» магнітного заліза.

**Постійні магніти**, використовувані для створення великих постійних магнітних полів, повинні мати велику коерцитивну силу, що відповідає дуже широкій петлі гістерезису. Їх не потрібно перемагнічувати – навпаки, вони повинні стійко утримувати намагнічений до максимуму стан. Такі матеріали називають *магнітотвердими*. Для них також потрібні великі значення намагніченості насичення. Прикладом є сплави Al–Ni–Fe, коерцитивне поле яких за індукції насичення за 1,5 Тл досягає близько  $10^5$  А/м та  $B_{\text{залиш}} \sim 1,3$  Тл. У сплавах з церієм, самарієм та ітрієм коерцитивне поле постійних магнітів може досягати навіть  $10^6$  А/м. Дуже великі значення коерцитивних полів досягнуто у сплавах з рідкісноземельними металами: у сплаві SmCo поле  $H_c = 2 \cdot 10^6$  А/м.

**Анізотропія магнітних властивостей.** Магнітні і, зокрема, феромагнітні явища в *монокристалах* анізотропні, хоча у звичайних *полікристалічних* матеріалах це явище залишається непомітним. Анізотропію намагнічування зумовлюють різні сили спін-орбітальної взаємодії в структурі, що й виявляється у монокристалах феромагнетиків. Унаслідок особливостей спін-орбітальної взаємодії електронів, уздовж яких намагнічування відбувається найбільш легко, магнітне насичення досягається вже за невисоких значень магнітного поля. Їх називають напрямками *легкого* намагнічування. Для кристалів заліза, наприклад, таким є напрямок [100] (рис. 4.11, а); в напрямках [110] і [111] залізо намагнічується значно важче, і магнітне насичення досягається за значно вищих полів.

У кристалах нікелю, навпаки, напрямком легкого намагнічування є вісь [111], а напрямком важкого намагнічування – [100], як це показано на рис. 5.27, б. Таке істотне розходження в магнітній анізотропії в кристалах Fe і Ni призводить у сплаві Fe–Ni (пермалой) до *фрустрації* (невизначеності) вибору *легкої намагніченості* і в результаті – магнітом'якості цього сплаву.

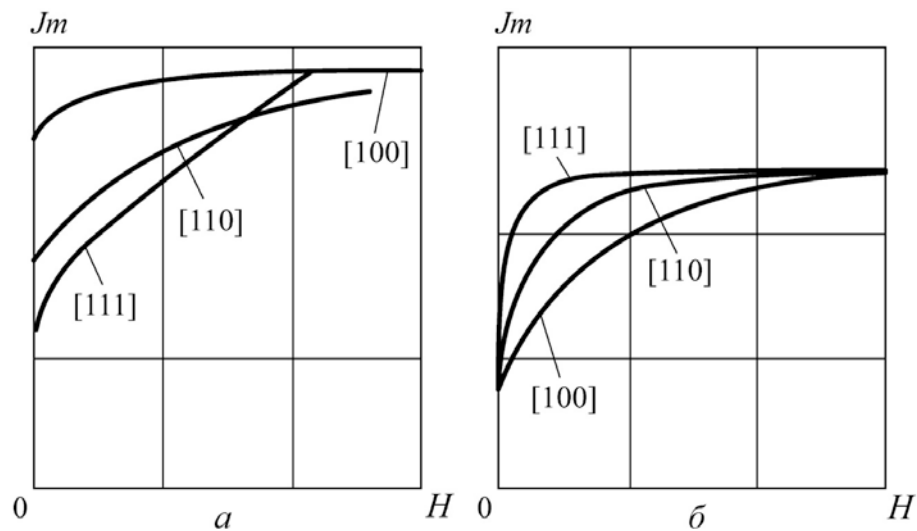


Рис. 5.27. Анізотропія намагнічування у кристалах заліза (а) і нікелю (б)

**Магнітострикція та термострикція.** Намагнічування феромагнетиків супроводжується зміною їх розміру і форми. Це явище називають *магнітострикцією*. Причиною такого ефекту, який широко застосовують у техніці, є велика спін-орбітальна взаємодія у феромагнітних матеріалах. На рис. 5.28 схематично показано як поздовжню деформацію (розширення), так і поперечну деформацію (стискання) феромагнетика в магнітному полі.

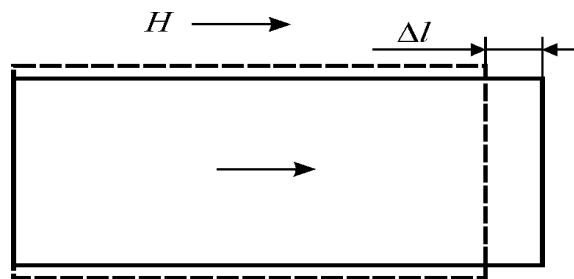


Рис. 5.28. Схема, що пояснює магнітострикційну деформацію

Стрижень довжиною  $l$  з полікристалічного феромагнетика, поміщений у магнітне поле, може як подовжуватися, так і коротшати на величину  $\Delta l$ , причому індукована магнітним полем  $H$  відносна деформація  $x = \Delta l/l$  зазвичай пропорційна *квадрату* прикладеного магнітного поля:  $x \sim H^2$ . Нікелевий стержень характеризується укороченням у напрямку прикладеного поля ( $x \sim -4 \cdot 10^{-4}$ ); навпаки, залізо і сталь у слабких полях злегка подовжуються, але в більш сильних полях – коротшають; кобальт, навпаки, у слабких полях коротшає, а у сильних – подовжується.

Розроблено спеціальні феромагнітні сплави, магнітострикція яких велика. Ефект цей використовують у *магнітострикційних вібраторах*, що дозволяють продукувати ультразвукові коливання з частотою до декількох

мегагерців. Такі вібратори застосовують, наприклад, в установках для ультразвукового оброблення твердих тіл і очищення їх від забруднень, а також в ехолотах, що призначені для вимірювання глибини водойм, і в багатьох інших установках та приладах, включаючи побутові.

Таким чином, магнітострикція супроводжує процес намагнічування феромагнетику – орієнтація магнітних моментів атомів під впливом поля  $H$ . Цей процес нагадує намагнічування парамагнетиків, тому його названо *парапроцесом*. Цей процес особливо інтенсивний за температури точки Кюрі, де магнітострикція досягає найбільшого значення. У феромагнетиках, що характеризуються гексагональною структурою, наприклад, у рідкісноземельному металі гадолінії (Gd), парапроцес і магнітострикція анізотропні. Крім розглянутої обмінної магнітострикції, у кристалах феромагнетиків зі зростанням поля  $H$  виникає й анізотропна магнітострикція. Вона супроводжує процеси намагнічування в полях, більш слабких, ніж ті, у яких виявляється парапроцес. Анізотропія полягає в тому, що по різних осях кристала компоненти тензора відносної деформації  $x_{ij}$  мають різні значення і знак. Характерна ознака анізотропної магнітострикції змушує змінювати форму зразка (за малої зміни об'єму).

У теорії розглядаються два механізми анізотропної магнітострикції: магніtodипольний і одноіонний. Магніtodипольний механізм дає змогу визначити магнітну взаємодію магнітних моментів атомів, розміщених у вузлах кристалічної ґратки, при цьому магнітні моменти уподібнюються до магнітних диполів (елементарних магнітиків). Магніtodипольні взаємодії в кристалах кубічної симетрії вздовж ребра й уздовж діагоналей куба будуть різними, а отже, і рівноважні відстані між магнітними атомами в цих напрямках – також різні; виходить, що значення магнітострикції будуть теж різними в цих напрямках. Однак цей механізм робить малий внесок в анізотропію магнітострикції феромагнетиків.

Як показали дослідження, визначальним для явища анізотропної магнітострикції є одноіонний механізм – наявність у магнітному атомі або іоні орбітального магнітного моменту. Відповідно до квантової теорії орбітальна електронна хмара набуває *несферичної* (анізотропної) конфігурації. Подібна анізотропна магнітострикція дуже велика у деяких рідкісноземельних металах, оскільки їхні іони мають великі орбітальні моменти.

Рідкісноземельний метал гадоліній не має орбітального моменту і його атомний момент містить тільки спінову складову. Унаслідок

електронна хмара цього іона має сферичну форму, отже, тут не працює механізм одноіонної магнітострикції. У гадолінії (Gd) і його сполуках анізотропна магнітострикція зумовлена магніtodипольним механізмом.

Ситуація з анізотропною магнітострикцією в металах Fe, Ni, їх сплавах і багатьох феритах теж описується магніtodипольним механізмом. Намагнічування в них зумовлюють здебільшого спінові моменти і меншою мірою – орбітальні. Кристалічне поле цих магнетиків суттєво впливає на орбітальні моменти і вони немовби закріплюються в решітках і втрачають здатність обертатися в напрямку магнітного поля. Це явище називають «заморожуванням» орбітального моменту. Однак у деяких із цих сполук відбувається неповне «заморожування». Тому в сполуках (наприклад, феритах) виникає анізотропна магнітострикція одноіонної природи, але вона набагато менша, ніж у рідкісноземельних магнетиках.

Відповідно до принципу Ле Шательє – *протидії системи впливу зовнішніх факторів, що прагнуть змінити її стан* – механічна деформація феромагнетиків, що призводить до зміни їх форми і розміру, впливає на намагнічування. Таким чином, якщо під час намагнічування феромагнетик демонструє в деякому напрямку скорочення своїх розмірів, то додавання у цьому напрямку напруження стискання сприяє намагнічуванню цього тіла так само, як і додавання напруження розтягання ускладнює намагнічування. Така зміна магнітних властивостей феромагнітних матеріалів у випадку їх деформації спостерігається експериментально і називається *магнітопружним ефектом*. Деякі феромагнітні матеріали настільки чутливі до внутрішніх напружень, які виникають унаслідок деформування феромагнетика, що цю їх властивість використовують для тензометричних вимірювань деформації і напруження.

***Термострикція та інварний ефект.*** Під час теплового розширення феромагнетиків спостерігаються аномальні явища. Як відомо, термічне розширення твердих тіл у процесі нагрівання спричиняється ангармонічним характером коливань їх атомів або іонів біля своїх положень рівноваги. У слабких магнетиках (діамагнетиках і парамагнетиках) ангармонічність є єдиною причиною зміни їх розміру під час нагрівання. Тому з підвищенням температури такі речовини завжди розширюються.

У феромагнетиках намагніченість істотно залежить від їх деформації. Зумовлена зміною обмінної взаємодії магнітострикція виявляється не тільки у разі прикладання магнітного поля  $H$ , але і внаслідок зміни температури феромагнетика (без впливу зовнішнього поля  $H$ ). Ця тепла

магнітострикція (іноді названа *термострикцією*) є спонтанною (оскільки виникає тоді, коли не діє поле  $H$ ) і особливо великою в околі точки Кюрі, тобто у разі переходу в магнітно-впорядковану фазу. Ефект спонтанної магнітострикції деяких феромагнетиків впливає на теплове розширення, оскільки частково його компенсує. Річ у тому, що термострикція зазвичай має протилежний знак зі звичайним (ангармонічним) термічним розширенням, і тому результуючий коефіцієнт термічного розширення феромагнітних матеріалів може бути як позитивним, так і негативним, а також *мати нульове значення* у певному інтервалі температур.

До групи феромагнітних матеріалів, що мають негативний (феромагнітний) термічний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha$  і майже нульовий коефіцієнт  $\alpha$ , належать *інварні сплави*. (Явище компенсації коефіцієнта теплового розширення спонтанною магнітострикцією називають *інвар-ефектом*). Інварні метали, які не змінюють своїх розмірів під час нагрівання, уже давно застосовують у спеціальній і приладобудівній промисловості. Сьогодні є багато сплавів типу «інвар»; природа їх малого коефіцієнта теплового розширення – магнітна. Як приклад можна відзначити інвар Н-36 – сплав заліза і нікелю (36%), а також ковар – сплав заліза, нікелю (29%) і кобальту (17%) та ін. У них за різних сполучень компонентів значення  $\alpha$  може бути різним. У гадолінії інвар-ефект анізотропний, тобто різний на різних осях гексагонального кристала, що відкриває додаткові можливості для технічного застосування.

Таким чином, у сплавах з феромагнетиками коефіцієнт термічного розширення стає «керованим», зокрема за потреби можна отримати  $\alpha \approx 0$ . Такі сплави широко застосовують у техніці – як в електроніці й приладобудуванні, так і в авіації та будівництві.

**Магнітокалоричний ефект** полягає у зміні температури магнетику під час його адіабатичного намагнічування або розмагнічування. В умовах адіабатичності (коли не відбувається обміну тепловою енергією з навколишнім середовищем) магнетик не поглинає і не віддає теплоти ( $dQ = 0$ ), тому ентропія  $S$  магнетику не змінюється:  $dS = dQ/T = 0$ .

Для термодинамічного пояснення магнітокалоричного ефекту в умовах адіабатичності і постійного тиску  $p$  ентропію розглядають як функцію температури  $T$  і напруженості зовнішнього магнітного поля  $H$ :  $S = S(T, H)$ . Охарактеризувати зміну температури під час намагнічування можна за співвідношенням

$$\Delta T = - \frac{(\partial S / \partial H)_{T, p}}{(\partial S / \partial T)_{p, H}} \Delta H.$$

Це співвідношення дозволяє знайти залежність  $\partial T$  від  $\partial H$ , якщо розкрити значення частинних похідних, що входять до нього. Таким чином

$$\Delta T = - \frac{(\partial M / \partial T)_{p, H}}{C_{p, H} / T} \Delta H,$$

де  $C_{p, H}$  – теплоємність магнетика за постійного тиску  $p$  і постійного магнітного поля  $H$ . Оскільки  $\frac{C_{p, H}}{T} > 0$ , то зміна температури магнетика, тобто його охолодження ( $\partial T < 0$ ) або нагрівання ( $\partial T > 0$ ), залежить від знака похідної  $\partial M / \partial T$  і зміни зовнішнього магнітного поля: коли  $\partial H > 0$  спостерігається намагнічування, а у разі  $\partial H < 0$  – розмагнічування.

Магнітокалоричний ефект, зумовлений збільшенням (або зменшенням) кількості однаково орієнтованих атомних магнітних моментів (спінових або орбітальних) у разі вмикання (або вимикання) магнітного поля, вивчають і застосовують давно. Магнітокалоричний ефект такого типу спостерігається в парамагнетиках. Ефект цей використовують як адіабатичне розмагнічування *парамагнетиків* для отримання *наднизьких температур*. За низьких температур теплоємність мала ( $C_{p, H} \sim T^3$ ), тому й метод магнітного охолодження особливо ефективний, якщо вихідна температура вже досить низька.

За нормальних температур може набути широкого застосування інший магнітокалоричний ефект – в околі фазового переходу феромагнетиків (наприклад, у гадолінію такий перехід відбувається за температури 260 К). У феромагнетиках у випадку їх намагнічування на стадії парапроцесу магнітне поле орієнтує у напрямку поля  $H$  ті атомні магнітні моменти, що залишилися ще не поверненими внаслідок дії теплового руху, який дезорієнтує спіни. Оскільки класичні феромагнетики (Fe, Co, Ni, Gd і їх сплави) мають негативну похідну  $\partial M / \partial T < 0$ , то у разі ввімкнення поля спостерігається нагрівання ( $\partial T > 0$ ), але у разі вимкнення магнітного поля  $\partial T < 0$  – магнітне **охолодження** (оскільки  $\partial H < 0$ ). Зумовлений парапроцесом, особливо великих значень магнітокалоричний ефект досягає за температури поблизу точки Кюрі, де намагніченість  $M$  різко зменшується під час нагрівання магнетика, оскільки похідна  $\partial M / \partial T$  дуже велика.



Отже, у феромагнетиках під час парапроцесу спостерігається не тільки позитивний, але й *негативний* магнітокалоричний ефект. Цей ефект можна легко інтерпретувати у феромагнітних сполуках рідкісноземельних металів із залізом, де магнітну атомну структуру можна подати у вигляді двох магнітних підрешіток: підрешітки заліза (позначена як  $M_1$ ) і підрешітки рідкісноземельних іонів ( $M_2$ ). Магнітні моменти цих підрешіток антипаралельні. За температури  $T_{\text{ком}}$  – магнітної компенсації підрешіток – намагніченість підрешітки заліза  $M_1$  дорівнює намагніченості  $M_2$  – підрешітки рідкісноземельних іонів. Якщо  $T < T_{\text{ком}}$ , то  $M_2 > M_1$ , а якщо  $T > T_{\text{к}}$ , то навпаки  $M_2 < M_1$ . Сумарний магнітокалоричний ефект виходить від’ємним.

Нещодавно був успішно продемонстрований магнітний холодильник, що працює за кімнатної температури, у якому використовується постійний магніт, а також матеріали типу гадолінію або різні сплави з рідкісноземельними елементами. Інтервалу робочих температур ефекту достатньо для застосування цього пристрою як домашнього холодильника, повітряного кондиціонера, а також пристрою для охолодження продуктів або електронної апаратури. В інтерметалевих сполуках на основі рідкісноземельних елементів і в системі силіцидів-германідів  $\text{Gd}_5(\text{Ge-Si})_4$  винайдений *гігантський* магнітокалоричний ефект. Це свідчить про перспективність застосування магнітокалоричного способу охолодження.

## 5.4. Антиферомагнетизм і феримагнетизм

**Антиферомагнітна взаємодія.** Коли значення обмінного інтеграла від’ємне, вигіднішою є антипаралельна орієнтація спінів сусідніх вузлів решітки кристала. Орієнтація спінів може бути впорядкованою, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спінові магнітні моменти сусідніх вузлів решітки напрямлені антипаралельно і компенсують один одного (див. рис. 5.4, в). У такому кристалі немовби сполучені дві кристалічні решітки, намагнічені протилежно. Основні антиферомагнетики наведено в табл. 5.4.

Структура з антипаралельним упорядкуванням спінів формується за температури, нижчої від деякої температури, названої *точкою Нееля* ( $T_N$ ), як конкуренція з хаотичним невпорядкованим тепловим рухом. Якщо температура вища за цю температуру, то некомпенсовані спіни в частково-

заповнених  $d$ - і  $f$ -оболонках атомів перехідних металів розупорядковуються та за температури  $T > T_N$  утворюють своєрідну парамагнітну систему з особливою температурною залежністю магнітної сприйнятливості:  $\chi = C/(T + \theta)$ , де  $C$  – стала Кюрі–Вейсса. Характерна температура  $\theta$  на відміну від парамагнітної фази феромагнетиків міститься в нереальному негативному діапазоні температурної шкали Кельвіна (див. рис. 5.20, крива 2).

Таблиця 5.4

Критична температура  $T_N$  деяких антиферомагнетиків

Речовина	$T_N$ , К	Речовина	$T_N$ , К
MnO	122	KCoF <sub>3</sub>	125
FeO	198	MnF <sub>2</sub>	67,34
CoO	291	FeF <sub>2</sub>	78,4
NiO	600	CoF <sub>2</sub>	37,7
RbMnF <sub>3</sub>	54,5	MnCl <sub>2</sub>	2
KFeF <sub>3</sub>	115	VS	1040
KMnF <sub>3</sub>	88,3	Cr	311

Температурна залежність магнітної сприйнятливості антиферомагнетиків указує на виникнення різкої анізотропії в магнітних властивостях за температури, що нижча від температури фазового переходу (рис. 5.29). Спонтанна антипаралельна орієнтація спінів електронів прилеглих атомів не тільки зменшує електронну електропровідність, але має різну протидію до впливу прикладеного ззовні вимірювального магнітного поля.

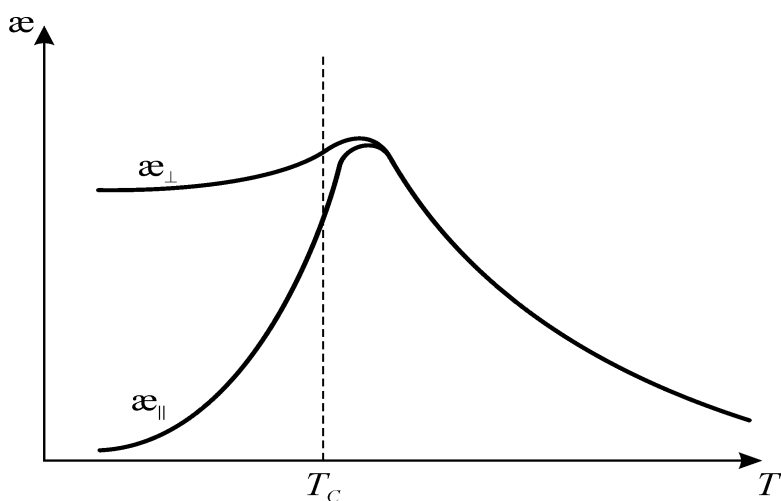


Рис. 5.29. Характерна температурна залежність сприйнятливості антиферомагнетика поблизу критичної температури

Як приклади антиферромагнетиків можна навести деякі  $d$ - і  $f$ -метали (Cr, температура Неєля якого  $T_N = 310$  К; Mn – температура  $T_N = 100$  К; Dy –  $T_N = 180$  К) та їх численні сполуки. Антиферромагнітними бувають також і оксиди  $d$ - і  $f$ -металів: MnO ( $T_N = 120$  К), FeO ( $T_N = 190$  К), NiO ( $T_N = 650$  К – що є найвищою температурою з відомих температур Неєля).

Примітною є та обставина, що у неупорядкованій (парамагнітній) фазі наведені сполуки зазвичай належать до *провідників*, оскільки в їх електронному спектрі немає забороненої зони (як у металах). Однак у міру зниження температури і переходу в антиферромагнітну фазу (у точці Неєля) в *електронному спектрі відкривається енергетична щілина*, оскільки нижче переходу сполуки стають напівпровідниками або діелектриками. Таким чином, в антиферромагнітних сполуках  $d$ - і  $f$ -металів відбувається фазовий перехід типу «діелектрик – метал».

Однак магнітна проникність  $\mu$  антиферромагнетиків є малою – явно недостатньою для їх технічного застосування як магнітних матеріалів. Причиною малості  $\mu$  є та обставина, що за низької температури (в антиферромагнітній фазі) магнітні моменти підрешіток *цілком компенсують один одного*, тому результуючий магнітний момент дорівнює нулю. Антиферромагнітна сполука виявляє властивості напівпровідника або діелектрика – електропровідність у антиферромагнітній фазі в тисячі разів нижча, ніж у неупорядкованій фазі. У міру підвищення температури антипаралельне розміщення спінів порушується, так що намагніченість антиферромагнетика підвищується: збільшується  $\mu$ , що максимального значення досягає в точці Неєля, в якій упорядковане розміщення спінів цілком втрачається й антиферромагнетик стає парамагнетиком. Одночасно валентні електрони, «зв'язані» раніше в антиферромагнітній (упорядкованій, низькотемпературній, діелектричній) фазі протилежною орієнтацією спінів, «звільняються», тому антиферромагнетик у разі переходу в неупорядковану (парамагнітну) фазу стає провідником.

**Феримагнетизм.** Крім цілком магнітно-скомпенсованих антиферромагнетиків є багато кристалів і полікристалів, у яких магнітні моменти підрешіток, хоча і напрямлені зустрічно один до одного, але істотно відрізняються за величиною (див. рис. 5.4, з). Складні структури зумовлено різною природою атомів, що утворюють їх, а також неоднаковою кількістю некомпенсованих електронів в  $d$ - і  $f$ -оболонках. Такі магнетики мають властивості, подібні до феромагнітних матеріалів, оскільки у них можливе спонтанне намагнічування, оскільки різниця

магнітних моментів підрешіток відмінна від нуля. Подібні речовини називають феримагнетиками, табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Температура Кюрі  $T_K$  та магнітна індукція насичення  $B_S$  феримагнетиків за температури 4 К

Сполука	$T_K$ , К	$4\pi B_S$ , Гс
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит)	858	6400
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	793	6000
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	713	1800
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	728	2000
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	573	7000
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ЗІГ)	560	2470

У феримагнетиках магнітні моменти зазвичай напрямлені антипаралельно. Ця взаємодія є *непрямою* обмінною взаємодією, за якої не відбувається прямого перекриття хвильових функцій магнітних іонів. Перекриття хвильових функцій діамагнітних аніонів (наприклад,  $\text{O}^{2-}$ ) із хвильовими функціями магнітних катіонів перехідних металів (наприклад,  $\text{Fe}^{+3}$ ) уможливорює обмінну взаємодію через віртуальні збуджені стани (рис. 5.30).

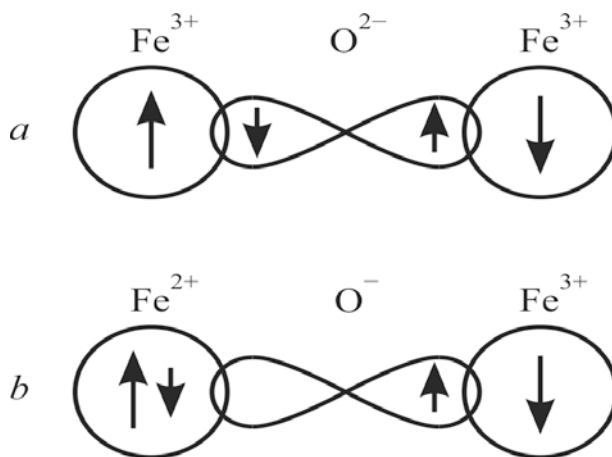


Рис. 5.30. Схема, що ілюструє непряму обмінну взаємодію в системі  $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{+3}$ :  
а – основний стан; б – збуджений стан.

В основному стані (рис. 5.30, а) 2p-оболонка іона кисню цілком заповнена і, незважаючи на перекриття хвильових функцій (p-орбіталей  $\text{O}^{2-}$  і d-орбіталей  $\text{Fe}^{+3}$ ), обмінної взаємодії не відбувається. У збудженому стані (рис. 5.30, б один з p-електронів кисню переходить на 3d-оболонку іона заліза. За правилом Хунда перейти має той електрон, спін якого антипаралельний спінам електронів у наполовину заповненій оболонці іона

$\text{Fe}^{+3}$ . Залишений на  $2p$ -оболонці електрон за рахунок від'ємної обмінної взаємодії орієнтує спіни електронів сусіднього іона заліза так, як показано на рис. 5.30. У результаті виникає непряма обмінна антиферромагнітна взаємодія між катіонами заліза. Інтенсивність непрямої взаємодії підвищується зі збільшенням перекриття електронних оболонок аніонів і катіонів, тобто з підсиленням ковалентного зв'язку. Оскільки ковалентні зв'язки не є центральносиметричними, то й непряма обмінна взаємодія досягає максимального значення, коли три взаємодіючі іони не містяться на одній прямій. Тому в складних структурах антиферромагнетиків компенсація магнітних моментів спінів виявляється неповною.

Магнітна проникність феримагнетиків, хоча й поступається за значенням проникності типових феромагнетиків, але вже становить значний інтерес для технічних застосувань:  $\mu \sim 10^2 \dots 10^3$ . За багатьма властивостями (гістерезисом, доменною структурою, нелінійністю) феримагнетики близькі до феромагнетиків, однак їх намагніченість зменшується з підвищенням температури не монотонно, як у феромагнетиках, але проходить через нуль, не досягаючи точки Нееля. Декілька різних підрешіток у феромагнетиках, ускладнюють температурну залежність спонтанної намагніченості (рис. 5.31) у порівнянні зі звичайним феромагнетизмом (див. рис. 5.21). Це пов'язано із тим, що залежності спонтанних намагніченостей різних підрешіток можуть розрізнятися.

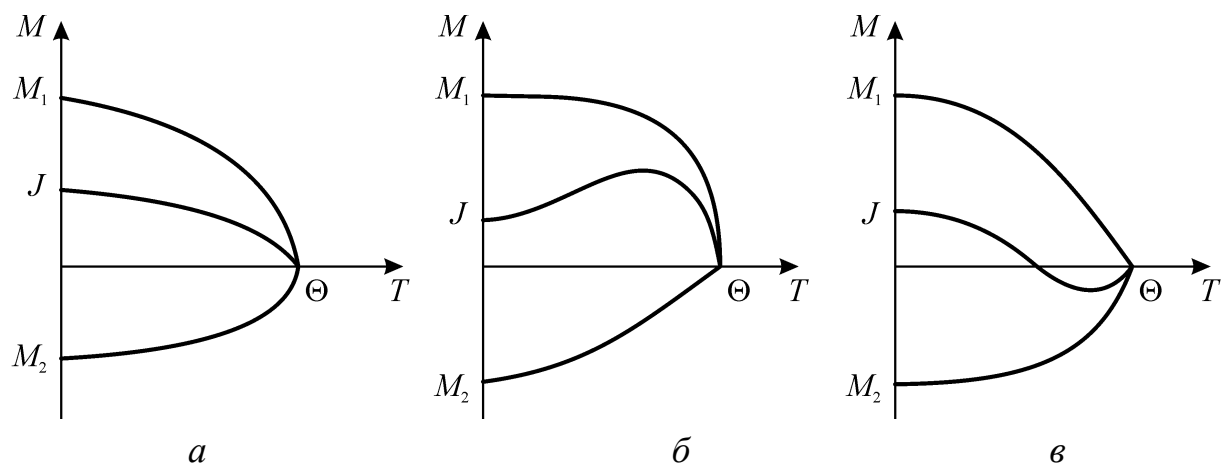


Рис. 5.31. Різні типи температурної залежності намагніченості підрешіток ( $M_1$  і  $M_2$ ) і спонтанної намагніченості ( $J$ ) для феримагнетика з двома магнітними підрешітками

Більшість феромагнетиків є металами (дуже добрими провідниками) і їх не можна застосовувати в умовах високих частот через втрат на вихрові струми (струми Фуко). Тому навіть для електротехнічного застосування заліза і пермалою за частоти 50 Гц (і особливо за частоти

400 Гц) феромагнітний метал потрібно розділити на окремі пластинки (або навіть на тонку фольгу) з електроізолювальними прошарками між цими пластинами.

Можливість застосування феромагнітних металів ще більше ускладнюється на радіочастотах, коли для зниження втрат на вихрові струми вже доводиться використовувати феромагнітні частинки мікронного розміру, спресовані разом з полімером (магнітодіелектрики). Але й ця технологія не дозволяє запобігти вихровим струмам у діапазоні НВЧ (там, де магнітні матеріали з підвищеною  $\mu$  треба широко застосовувати, зокрема в обчислювальній техніці). Але у спеціальних матеріалах – феритах – досягається сполучення «сильного» магнетизму із діелектричними властивостями на рівні *елементарної кристалічної комірки*.

Таким чином, перевагою феримагнетиків є те, що такі необхідні для технічного застосування магнітні властивості, як висока магнітна проникність, велике магнітне насичення, поєднуються у феримагнетиках з великим електричним опором. Це особливо важливо в техніці НВЧ, тому що у феримагнетиках забезпечуються малі втрати електромагнітної енергії.

Феримагнетики отримали назву від феритів, найважливішим представником яких є *магнетит*  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Його елементарна комірка «ферошпінелі» являє собою куб, утворений вісьмома молекулами  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . У цьому мінералі негативні іони кисню утворюють кубічну гранецентровану решітку, у якій на кожну молекулу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  припадає один двовалентний ( $\text{Fe}^{+2}$ ) і два тривалентні ( $\text{Fe}^{+3}$ ) іони заліза. Як видно з рис. 5.9, атом Fe та іони  $\text{Fe}^{+2}$  та  $\text{Fe}^{+3}$  мають різну кількість некомпенсованих спінів. Одна з підрешіток складної решітки фериту створюється однією половиною тривалентних іонів заліза, інша підрешітка – другою половиною тривалентних іонів заліза і двовалентних іонів заліза (або металу, що заміщує залізо). Магнітні моменти підрешіток напрямлені антипаралельно. Тому магнітні моменти тривалентних іонів заліза компенсуються, і спонтанне намагнічування спричиняється магнітними моментами двовалентних іонів заліза (або металу, що заміщує залізо).

У різних феритах зі структурою магнетиту двовалентні іони заліза  $\text{Fe}^{+2}$  заміщені двовалентними іонами інших металів, наприклад  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ . Загальна формула таких феритів зі структурою *шпінелі*:  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , де Me – двовалентний іон металу. Саме магнітні моменти двовалентних іонів металу і зумовлюють спонтанне намагнічування

феримагнетиків. Деякі з феритів (марганцевий, нікелевий) мають велику магнітну проникність ( $\mu$  досягає кілька тисяч). В інших феритах  $\mu \sim 100$ , тоді як деякі ферити (наприклад, на основі цинку і кадмію) зовсім не магнітні.

**Ферити на основі рідкісноземельних елементів.** Значний науковий і технічний інтерес становлять магнітні матеріали на основі рідкісноземельних елементів. Рідкісноземельними елементами (або *лантанідами*) називають елементи третьої групи з номерами 57...71 (La, Ce, Nd, Sm і т.д.). До них також наближаються за своїми властивостями скандій Sc та ітрій Y. Як сплави, так і сполуки цих елементів мають особливі магнітні властивості. Їх відмінність від магнетиків групи заліза (*d*-металів) полягає в тому, що у лантанідах (*f*-металах) магнітний момент визначається здебільшого спіновими властивостями електронів, тоді як значущість орбітального моменту мала.

Орбітальний момент рідкісноземельних елементів активно впливає на магнітні властивості. З чотирнадцяти рідкісноземельних елементів лише у шести (гадолінію, ербію, диспрозію, гольмію, тулію і тербію) спостерігається *феромагнетизм*, але у них (за винятком гадолінію) за деякої температури феромагнетизм переходить в антиферомагнетизм. Для тулію, наприклад, за температури 220 К феромагнетизм переходить в антиферомагнетизм, а за температури 60 К – у парамагнетизм. Гадоліній, як і залізо, переходить з феромагнітного стану відразу в парамагнітний стан (за температури 290 К). П'ять рідкісноземельних елементів (церій, празеодим, самарій, прометій і європій) є антиферомагнетиками. Магнітні моменти лантану і лютецію дорівнюють нулю. Отже, магнітні властивості рідкісноземельних елементів різноманітні та складні.

**Постійні магніти на основі рідкісноземельних феритів.** Ці ферити мають дуже велику магнітну анізотропію (на два-три порядки більшу, ніж у групі заліза), що дозволяє застосовувати їх для виготовлення постійних магнітів. Особливий інтерес становлять інтерметалеві сполуки типу RCo, де R – рідкісноземельний метал. Наприклад, коерцитивна сила сплаву самарій-кобальт (SmCo) дорівнює 20000 А/м, тоді як коерцитивна сила звичайних феромагнетиків на порядок менша. Ці сплави широко застосовують у техніці потужних постійних магнітів. Надвисока коерцитивність за великої магнітної індукції дозволяє знизити масу і габарити магнітних систем.

В останні роки застосовують також магніти на основі сплаву NdFe, що перевищують параметри SmCo магнітів. Однак рекордним магнітотвердим матеріалом вважається монокристалічний сплав тербій-кобальт. За низьких температур коерцитивність сполуки TeCo у 5...7 разів перевищує параметри NdFe і SmCo магнітів. Це свідчить про перспективи подальшого поліпшення властивостей постійних магнітів.

**Рідкісноземельні НВЧ ферити.** На надвисоких частотах використовують такі властивості феритів, що дозволяють створювати *невзаємні пристрої*, тобто пристрої, що мають різні характеристики для різних напрямків поширення енергії (вентилі й циркулятори), а також пристрої НВЧ зі *швидко керованими параметрами* (фазообертачі й перемикачі).

У техніці НВЧ використовується явище магнітного резонансу. Атоми всередині феромагнетика подібні до механічних дзиг (гіроскопів). Магнітний момент у таких дзиг напрямлений по осі їх обертання. Якщо до такого кристала прикласти зовнішнє магнітне поле під деяким кутом до осі обертання дзиги, то ця вісь буде обертатися навколо напрямку прикладеного поля. Таке явище називають *прецесією*. Частота прецесії залежить від матеріалу кристала і напруженості поля.

Якби у кристалі не було загасання коливань, то прецесія тривала б необмежено довго, і кристал уподібнився б до коливального контуру без втрат. Однак через втрати (розсіювання енергії на фонових і дефектах структури) прецесія зменшується, і напрямок магнітного моменту встановлюється уздовж напрямку магнітного поля. Якщо ж до кристала прикласти одночасно з постійним полем й змінне поле з деякою частотою, то можна збільшити кут прецесії. Максимального значення цей кут досягає, коли частота зовнішнього поля збігається з частотою прецесії. Це явище називають *гіромагнітним* (або феромагнітним) *резонансом*.

Гіромагнітний резонанс цікавий тим, що на його частоті втрати енергії в кристалі максимальні і забезпечують селективне поглинання високочастотної енергії. Чим вища якість магнітного кристала, тим більше є поглинання енергії і тим вужча смуга магнітного резонансу. Найкращі результати спостерігаються у разі застосування залізо-ітрієвого гранату. На використанні магнітного резонансу в залізо-ітрієвому гранаті і подібних до нього феритах побудовані феритові НВЧ фільтри. Добротність таких фільтрів досягає 10000. Рідкісноземельні ферити використовують також в обмежувачах НВЧ потужності. Особливо цікаві для техніки НВЧ



властивості монокристалів феритів; всі технічні параметри феримагнітних матеріалів виявляються найбільш значущими.

**Монокристалічні ферити.** Це спеціально вирощені кристали феритів, що вирізняються упорядкованою кристалічною структурою. Особливістю монокристалічних феритів є їх великий питомий опір і здовільно-висока оптична прозорість. Ці властивості дозволяють використовувати їх не тільки в пристроях НВЧ, але й у *магнітооптичних* пристроях.

Властивості феритів залежать від їх кристалічної структури. Кристали можуть мати кубічну симетрію: *ферогранати*, загальна структурна формула яких  $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , де  $\text{Me}^{+3}$  – рідкісноземельний елемент, та ромбічну симетрію – *ортоферити*, загальна структурна формула яких  $\text{MeFeO}_3$ , де  $\text{Me}$  – рідкісноземельний елемент або ітрій.

Осі легкого намагнічування у феритах різних класів різняться. У кристалах з кубічною симетрією вісю легкого намагнічування є вісь  $[111]$ . У цих кристалах є чотири діагоналі, і тому в них наявні чотири осі легкого намагнічування. У кристалах із ромбічною структурою вісь легкого намагнічування збігається з вісю  $[001]$ . У таких кристалах вісь легкого намагнічування всього одна, тому їх називають *магнітно-одноосьовими*.

Монокристалічні ферити відносно прозорі, і це є їх важливою властивістю у разі використання в оптичному діапазоні спектра. Значення їх коефіцієнта поглинання порівняно невелике. Наприклад, пластинка ортофериту завтовшки 1 мм в діапазоні хвиль довжиною 1,5...5 мкм пропускає 95% світла, а пластинка завтовшки 30 мкм пропускає 50% червоного світла (на довжині хвилі 0,6 мкм). Такі значення характерні тільки для якісних кристалів. Якщо вихідні матеріали не дуже чисті або пластинка не відполірована належним чином, то її прозорість набагато менша. Магнітооптичний ефект у феритах має важливе застосування у техніці.

**Гігантська магнітострикція.** Магнітні матеріали з рідкісноземельних елементів можуть мати дуже великі коефіцієнти магнітострикції, що робить їх перспективними для використання у цьому напрямі. Як уже зазначалося, суть ефекту магнітострикції полягає в тому, що, якщо помістити магнетик у магнітне поле, його форма і розміри змінюються. Ця зміна вважалася невеликою і в звичайних феромагнетиках становить усього 0,003 %. Однак у рідкісноземельних металах (тербії Tb,

диспрозії Dy і деяких їхніх сплавах) був відкритий ефект гігантської магнітострикції, значення якої більше на два порядки: 0,5 % для сплаву TbDyZn. Ще один сплав – тербій-залізо (і особливо *монокристал* TbFe) являє собою найкращий магнітострикційний матеріал сучасної техніки.

Застосування магнітострикторів на основі рідкісноземельних матеріалів дозволило створити силові приводи малих переміщень (наприклад, адаптивну оптику великих телескопів-рефлекторів), джерела звуку величезної потужності, надпотужні ультразвукові випромінювачі, високочутливі магнітострикційні механізми мікропереміщень і натискних пристроїв, розробити надчутливі приймачі звуку. Були поліпшені також характеристики ліній затримки звукових і електричних сигналів, а також інших пристроїв радіотехніки й електрозв'язку.

***Магнітні напівпровідники і діелектрики.*** Магнітні речовини залежно від типу хімічного зв'язку поділяють на магнітні метали, магнітні діелектрики і магнітні напівпровідники. У попередньому розділі розглядалися переважно магнітні метали, що характеризуються особливим видом зв'язку – іонних остовів з електронним газом. У магнітних напівпровідниках і діелектриках хімічний зв'язок є змішаним (іонно-ковалентним) і залежить від електронної спорідненості аніонів і катіонів. Для магнітних напівпровідників і діелектриків істотну роль у формуванні хімічного зв'язку відіграють *спінові магнітні моменти електронів* незаповнених *d*- або *f*-оболонки магнітних іонів.

До магнітних напівпровідників і діелектриків належать ті сполуки перехідних і рідкісноземельних елементів, які мають *феро*-, *антиферо*- або *феримагнітні* спінові упорядкування. Цей порядок значно впливає на оптичні й електричні властивості матеріалу. Для магнітного керування оптичними властивостями (*магнітооптики*) важлива як оптична прозорість робочих тіл, так і сильний вплив їх магнітних властивостей на проходження або відбиття світла (електромагнітних хвиль).

Очевидно, що для магнітного керування властивостями напівпровідника необхідний сильний взаємозв'язок вільних носіїв заряду з магнітними моментами незаповнених *d*- і *f*-оболонки магнітних іонів. Завдяки цьому зв'язку спінове упорядкування магнітних іонів впливає на характер руху вільних носіїв заряду в кристалі, а носії заряду, у свою чергу, впливають на магнітний порядок у ньому.

Як відомо, змінити орієнтацію магнітного моменту деякої ділянки магнітної речовини можна, приклавши до неї локальне магнітне поле. На цьому заснована традиційна магнітна пам'ять, широко використовувана в комп'ютерах. Прагнення підвищити щільність запису в пристроях пам'яті зіштовхується з проблемою створення можливості використовувати для керування малих магнітних полів. Тому досить важливою є можливість переманічування досить малої частинки магнітної речовини у момент пропускання крізь неї *пучка спін-поляризованих електронів*. У деяких магнітних напівпровідниках можна індукувати спіновий струм між двома напівпровідниками *p*- і *n*-типів. У разі упорядкування спінів групи електронів можна за допомогою електричного поля спрямувати їх струм до суміжного напівпровідника; причому спінове упорядкування зберігається досить довго навіть за кімнатної температури. Значущість цього способу керування полягає у керуванні спінами за допомогою електричного, а не магнітного поля.

***Магнітооптичні явища.*** Телекомунікації, приладобудування, електроніка й обчислювальна техніка – усі ці галузі нині опановують оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. Передусім в оптичних пристроях можна застосовувати прозорі середовища, тобто різні діелектрики і широкозонні напівпровідники (від металів та інших провідників електромагнітні хвилі відбиваються). Фізичні явища, використовувані при цьому, досить різноманітні. В їх основу покладено залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від напрямку поширення в них світла (анізотропія), а також реагування напівпровідника або діелектрика на вплив зовнішніх (керуючих) полів і світлового випромінювання.

Далі розглядаються тільки такі оптичні явища, що обумовлені впливом магнітного поля на досить сильні магнетики. Цю галузь науки і техніки називають *магнітооптикою*, оскільки вивчаються і використовуються зміни оптичних властивостей речовини під дією магнітного поля. Магнітні матеріали, використовувані для створення функціональних магнітооптичних пристроїв, можна умовно розділити на дві групи.

До *першої групи* належать матеріали з відносно малим оптичним поглинанням, що застосовуються для просторово-часової модуляції світла за амплітудою або фазою. Істотної значущості для вибору матеріалу з метою

створення магнітооптичних функціональних пристроїв набуває оптичне поглинання. Серед різноманітних магнетиків відносно мале поглинання у «видимому» і «ближньому» інфрачервоних діапазонах можна очікувати лише в неметалевих матеріалах. Такими є наступні *феримагнетики*:

- ферит-гранати із загальною формулою  $R_3Fe_5O_{12}$ ;
- ортоферити  $RFeO_3$  ( $R$  – рідкісноземельний іон);
- ферити зі структурою шпінелі, наприклад,  $CdCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_3I$  і  $CuCr_2Se_3Br$ .

Вибираючи найбільш прозорі магнітооптичні матеріали, варто керуватися тим, що інтенсивність поглинання, зумовлена електродипольними переходами магнітних іонів  $3d$ - групи (найчастіше  $Fe^{+3}$ ), знижується у разі:

- зменшення нееквівалентних позицій іонів заліза у структурі магнетика;
- збільшення симетрії оточення цих іонів іонами кисню;
- залежно від характеру домішок, що роблять власний внесок у поглинання або призводять до зміни валентності заліза.

*Друга група* охоплює тонкі магнітні плівки на основі інтерметалевих сполук великим коефіцієнтом поглинання у видимому й інфрачервоному діапазонах. Магнітні *аморфні плівки* для магнітооптичних пристроїв можна подавати загальною формулою  $R - Me - Z$ , де  $R$  – рідкісноземельний іон;  $Me$  – перехідний метал ( $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ) і  $Z$  – немагнітний метал ( $Mo$ ,  $Cu$ ,  $Au$ ).

*Магнітооптичні ефекти* спричиняє розщеплення рівнів енергії атома в магнітному полі. Таке розщеплення під час дослідження ізольованих атомів виявляється в *ефекті Зеємана*. У кристалах магнітооптичні ефекти також є наслідком ефекту Зеємана. Магнітооптичні ефекти зумовлюють, по-перше, особливості поляризаційних характеристик зеєманівських оптичних переходів і, по-друге, закономірності поширення поляризованого світла в дисперсійному середовищі.

Специфікою магнітооптичних ефектів є те, що в магнітному полі, крім звичайної *лінійної оптичної анізотропії*, що виникає в середовищі під дією електричного поля або деформацій, виникає також і *циркулярна анізотропія*, спричинена нееквівалентністю двох напрямків обертання поляризації в площині, перпендикулярній до поля. Ця важлива обставина є наслідком аксіальності магнітного поля.

Магнітооптичні ефекти можна розділити на дві основні групи: ефекти, що спостерігаються під час проходження світла крізь магнетик, і ефекти, зумовлені відбиттям світла від поверхні магнетика. Крім того, залежно від напрямку магнітного поля, основні магнітооптичні ефекти можна класифікувати таким чином:

1) хвильовий вектор світлового випромінювання  $k$  паралельний магнітному полю  $H$ ;

2) хвильовий вектор світла перпендикулярний до магнітного поля.

Ефект Зеємана спостерігається в обох випадках, причому розбіжність поляризаційних характеристик компонентів зеєманівського розщеплення спричиняє різний характер індукованої магнітним полем анізотропії. У разі поширення монохроматичного світла у магнітному середовищі *вздовж магнітного поля* (у разі поздовжнього ефекту Зеємана) його право- і ліво-циркулярно-поляризовані складові поглинаються по-різному: має місце магнітний *циркулярний дихроїзм*.

Під час поширення світла у магнітному середовищі *поперек поля  $H$*  (у разі поперечного ефекту Зеємана) спостерігається магнітний *лінійний дихроїзм*, тобто різне поглинання магнітних складових, поляризованих паралельно і перпендикулярно до магнітного поля.

Якщо поширюється монохроматичне світло, що має праву або ліву *кругову* поляризацію, *то вздовж магнітного поля  $H$*  показники заломлення для світла стають різними. Цей ефект називають *магнітною циркулярною подвійною променезаломлюваністю*.

Оптична анізотропія середовища в магнітному полі виявляється також і внаслідок відбиття світла від її поверхні. У разі намагнічування активного середовища відбувається зміна поляризації відбитого світла, характер і ступінь якої залежать від взаємного розташування поверхні, площини поляризації падаючого світла і вектора намагніченості. Цей ефект спостерігається здебільшого у феромагнетиках і називається *магнітооптичним ефектом Керра*.

У намагніченому середовищі показники заломлення право- і ліво-поляризованого по колу світла відрізняються. Якщо світло поширюється паралельно вектору його намагніченості  $H$ , то ця різниця показників переломлення виявляється в обертанні площини поляризації лінійно-поляризованого світла. Цей ефект називають *ефектом Фарадея*. Кут повороту площини поляризації  $\varphi$  пропорційний шляху  $d$  світлового променя в магнітно-впорядкованому середовищі:  $\varphi = \theta d$ , де  $\theta$  кут повороту

площини поляризації світлової хвилі на одиницю довжини магнетика. Ефект Фарадея є непарним, тому в разі зміни напрямку вектора  $\mathbf{H}$  на протилежний змінюється і знак  $\phi$ .

У магнітному полі кожен рівень енергії атома магнетика розщеплюється на два близько розміщені рівні відповідно до двох можливих напрямків спіну відносно поля, рис. 5.32, *а*.

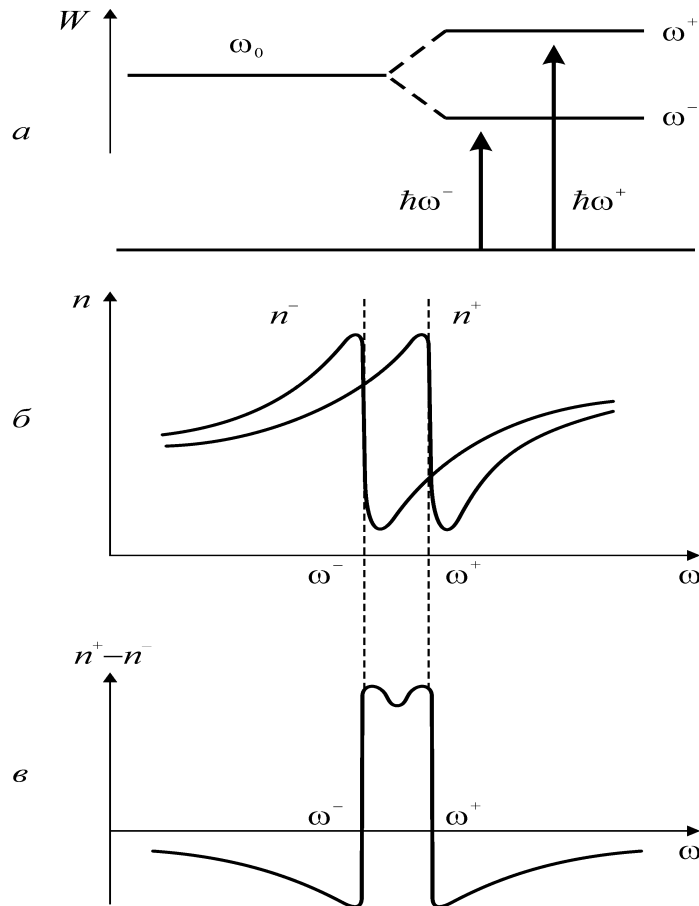


Рис. 5.32. Пояснення ефекту Фарадея: *а* – схема спінового розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі; *б* – спектральна залежність показників заломлення  $n^-$  і  $n^+$  для ліво- і право- поляризованого по колу світла; *в* – різницю показників  $n^+$  і  $n^-$ , що визначає ефект Фарадея

Завдяки цьому розщепленню дисперсійні (частотні) залежності коефіцієнта заломлення  $n = n(\omega)$  в околі лінії поглинання для ліво-поляризованого ( $n^-$ ) і право-поляризованого ( $n^+$ ) по колу світла виявляються зміщеними відносно один одного, рис. 5.32, *б*. Різниця показників заломлення  $n^+ - n^-$  (рис. 5.32, *в*) зумовлює фарадеевське обертання площини поляризації лінійно-поляризованого світла:

$$\phi = (n^+ - n^-)\omega.$$

У зв'язку з тим, що поглинання для ліво- і право-поляризованого по колу світла неоднакове, то амплітуди цих складових на виході різні. Це так

званий *магнітний коловий дихроїзм*. Його існування приводить до того, що після проходження світла крізь середовище, світло з лінійно-поляризованого перетворюється в еліптично-поляризоване.

Якщо світло поширюється перпендикулярно до напрямку намагніченості  $\mathbf{J}$ , то спостерігається магнітне *лінійне двопротозаломлення*, назване *ефектом Коттона–Мутона*. Він зумовлений різницею значень коефіцієнтів переломлення двох лінійно-поляризованих компонентів світлової хвилі, поляризованих паралельно і перпендикулярно до  $\mathbf{J}$ . Виниклі фазові зміни приводять до виникнення еліптично поляризованого світла на виході із середовища. Ефект Коттона–Мутона, на відміну від ефекту Фарадея, є парним: величина його пропорційна квадрату намагніченості.

У поглинальному середовищі виникає і *магнітний лінійний дихроїзм* – різниця значень коефіцієнтів поглинання двох лінійно-поляризованих хвиль у поперечно-намагніченому середовищі. Наявність дихроїзму приводить до повороту кута орієнтації еліпса в процесі поширення хвилі.

Поряд з магнітооптичними ефектами, що виникають під час проходження світла крізь намагнічене середовище, спостерігаються ефекти внаслідок відбиття світла від поверхні зразка. Ці явища називають магнітооптичними ефектами Керра. Залежно від взаємної орієнтації намагніченості  $\mathbf{J}$ , напрямку поширення світла  $\mathbf{k}$  і нормалі  $\mathbf{n}$  до поверхні розрізняють три види ефектів Керра: полярний, меридіональний і екваторіальний.

*Полярний ефект* полягає в обертанні площини поляризації і появі еліптичності внаслідок відбиття лінійно-поляризованого світла від поверхні матеріалу, коли намагніченість рівнобіжна нормалі:  $\mathbf{J} \parallel \mathbf{n}$ .

*Меридіональний ефект Керра* полягає в обертанні площини поляризації і появі еліптичності внаслідок відбиття лінійно-поляризованого світла від поверхні у випадку, коли намагніченість  $\mathbf{J}$  перпендикулярна до  $\mathbf{n}$  і міститься у площині падіння світла.

*Екваторіальний ефект* спостерігається в поглинальних матеріалах і полягає в зміні інтенсивності та зсуві фази лінійно-поляризованого світла, відбитого від намагніченого середовища, коли намагніченість  $\mathbf{J}$  перпендикулярна до  $\mathbf{n}$  і площини падіння світла. Повороту площини поляризації не відбувається.

Для керування прохідним світлом необхідна зміна намагніченості середовища зовнішнім полем. Для цього в прозорому феромагнетичному

використовують, по-перше зсув доменних стінок, а по-друге обертання вектора намагніченості насиченого зразка в зовнішньому магнітному полі.

У магнітооптичних модуляторах, що використовують перший процес, у якості прозорих оптично активних середовищ найчастіше застосовуються ферит-гранати  $R_3Fe_5O_{12}$  і ортоферити  $RFeO_3$  ( $R$  – рідкісноземельний іон). В ортоферитах спостерігається аномально велике фарадеевське обертання, хоча намагніченість насичення в ортоферитах істотно менша, ніж у ферит-гранатах.

Фарадеевське обертання, пропорційне товщині зразка, можна спостерігати тільки якщо світло поширюється уздовж оптичної осі ортофериту. Магнітооптична добротність в ортофериті сполуки  $Nd_{0,8}Pr_{0,2}FeO_3$  досягає 14 град./дБ за довжини оптичної хвилі 0,62 мкм, що перевищує значення добротності для всіх відомих магнетиків. Для  $YFeO_3$  магнітооптична добротність менша. Характерною особливістю ортоферитів є висока рухливість доменних стінок, що робить їх перспективними для створення швидкодіючих магнітооптичних пристроїв.

## 5.5. Наномагнітні матеріали

Електричні, механічні, теплові, а також *магнітні*, напівпровідникові, корозійні та інші необхідні для техніки властивості *об'ємних* матеріалів уже близькі до своїх максимально досяжних значень. Вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їх характеристик тільки за рахунок більш ретельної технології або внаслідок зміни концентрації складових елементів. Тому передбачається, що подальше створення матеріалів з новими властивостями має бути пов'язане з такими змінами у структурі речовини, що впливають на її *фундаментальні властивості*, які визначаються передусім для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається відносно новий науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства – створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, сконденсованих з дуже *малих кристалів, кластерів, фрагментів*, що мають усього  $10^3 \dots 10^6$  атомів.

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що ці речовини мають *дуже велике значення коефіцієнта відношення поверхні до об'єму*. Чим менший розмір нанокластера, тим більшим стає вплив поверхні у порівнянні з об'ємними властивостями. У деякому сенсі наноструктури дозволяють трансформувати властивості поверхні кристала у його об'ємні властивості.



Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини у наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, керуючи розмірами і формою кластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати.

Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє у широких межах керувати їх характеристиками. Нанотехнології можна застосовувати, у першу чергу, для створення магнітних матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

**Фундаментальні магнітні** властивості у наностані речовини істотно змінюються через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів. Особливо сильно змінюються властивості феро-, антиферо- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформованих з кластерів ближнього порядку, з'являються нові й важливі для технічного застосування властивості.

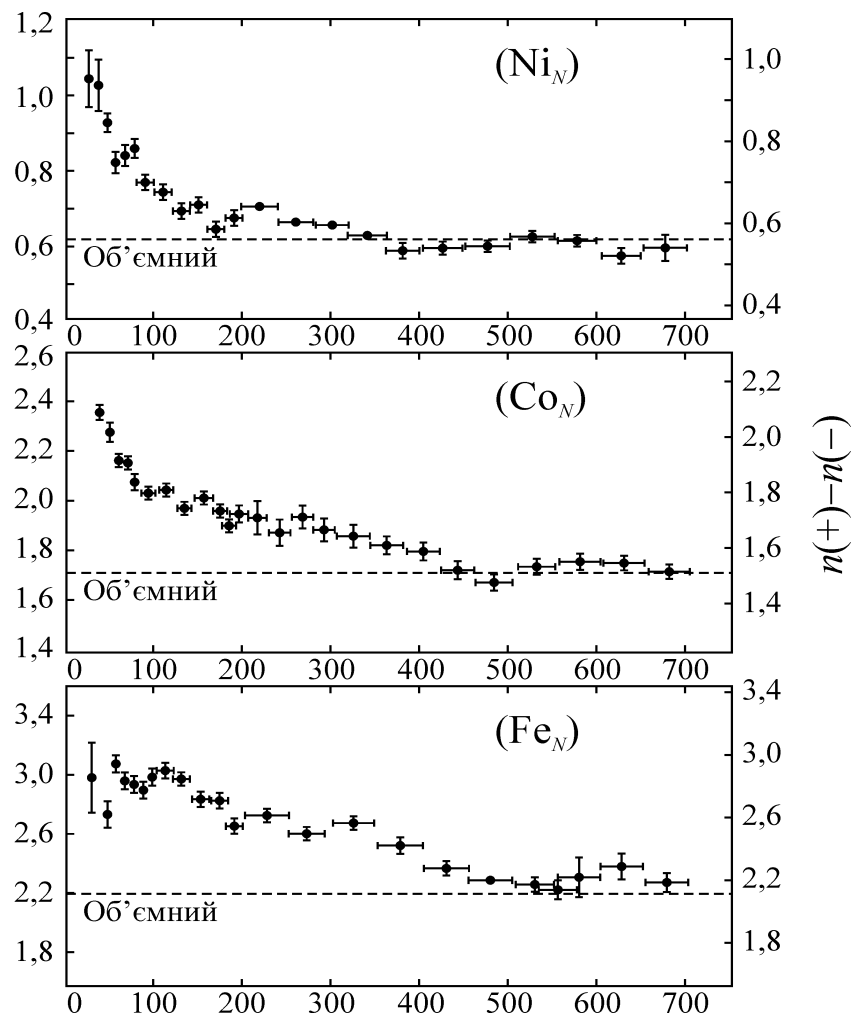


Рис. 5.33. Магнітний момент на один атом для наноферромагнетиків  $Ni_N$ ,  $Co_N$  і  $Fe_N$  залежно від розміру частинок в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ )

Приклад залежності ефективного магнітного моменту для основних феромагнетиків показано на рис. 5.33. Магнітний момент атомів об'ємного феромагнетика унаслідок спин-орбітальної взаємодії та магнітної анізотропії стає меншим від сумарного моменту некомпенсованих спинів атома (їх два для нікелю, три для кобальту і чотири для заліза). Як видно з рис. 5.33, в *об'ємному* феромагнетика ефективний магнітний момент атома набагато менший від суми магнетонів – він досягає близько  $0,6 \mu_B$  для нікелю,  $1,8 \mu_B$  для кобальту,  $2,2 \mu_B$  для заліза ( $\mu_B$  – магнетон Бора, спіновий магнітний момент електрона). Зміна зв'язків атомів *наночастинок* приводить до істотного зростання середнього магнітного моменту атомів, що зі зменшенням розміру частинок наближається до магнітного моменту одиночного атома. Цей ефект істотно підвищує магнітну проникність відповідних магнітних нанокомпозитів і зумовлює ряд інших ефектів.

Таким чином, вплив наноструктури на характеристики феромагнетиків дуже відчутний, зокрема вплив розмірів нанозерен, що складаються з магнітних матеріалів. Тому у сучасних технологіях матеріалів можливе «конструювання» їх властивостей, що й використовуються у різних галузях техніки за допомогою зміни розмірів зерна структури.

*Магнітом'які наноматеріали.* Зміна орієнтації магнітних ділянок під дією прикладеного ззовні магнітного поля може відбуватися як у дуже великих магнітних полях (де потрібна магнітна «твердість»), так і у вкрай малих полях – для досягнення магнітної «м'якості». Наприклад, дуже магнітом'якими є аморфний сплав сполукою  $Fe_{70}Si_{13}Nb_3Cu_9$ , отримані методом швидкого охолодження розплаву, який розливається на холодний мідний барабан, що обертається. Смуги складаються з 10 нм наночастинок цього сплаву. За великої індукції насичення (1,2 Тл) коерцитивна сила такого сплаву дуже мала ( $0,5 \text{ А/м}$ ).

Однією з причин підвищення «магнітом'якості» і внаслідок цього появи величезної магнітної проникності ( $\mu \sim 5 \cdot 10^5$ ) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація кристалічних дефектів набагато менша (тому що дефекти легко дифундують на поверхню), що полегшує орієнтацію спінових моментів у зовнішньому полі. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як показано на моделях рис. 5.34.



Рис. 5.34. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинках феромагнетику

Як показало експериментальне дослідження одного з магнітом'яких матеріалів (нанорозмірного порошку аморфних сплавів сполуки  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{CO}_2$  із розміром зерен 10...15 нм), характерного гістерезису у петлі намагнічування немає (рис. 5.35, б), оскільки в кожному нанорозмірному зерні є тільки один домен. У звичайних феромагнетиках гістерезис (рис. 5.35, а) зумовлений орієнтацією безлічі різних магнітних ділянок – доменів.

Магнітні матеріали такого типу, що демонструють відсутність гістерезису, називаються **суперпарамагнетиками**. Зміст цієї назви полягає у тому, що за температури, нижчої від точки Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби у парамагнітній фазі. У звичайному феромагнетикі або у фериті виникла нижче від точки Кюрі спонтанна намагніченість примусово утримує спіни в орієнтованому стані, і для зміни їх напрямку потрібно переборювати коерцитивне поле ( $H_c$  на рис. 5.35, а).

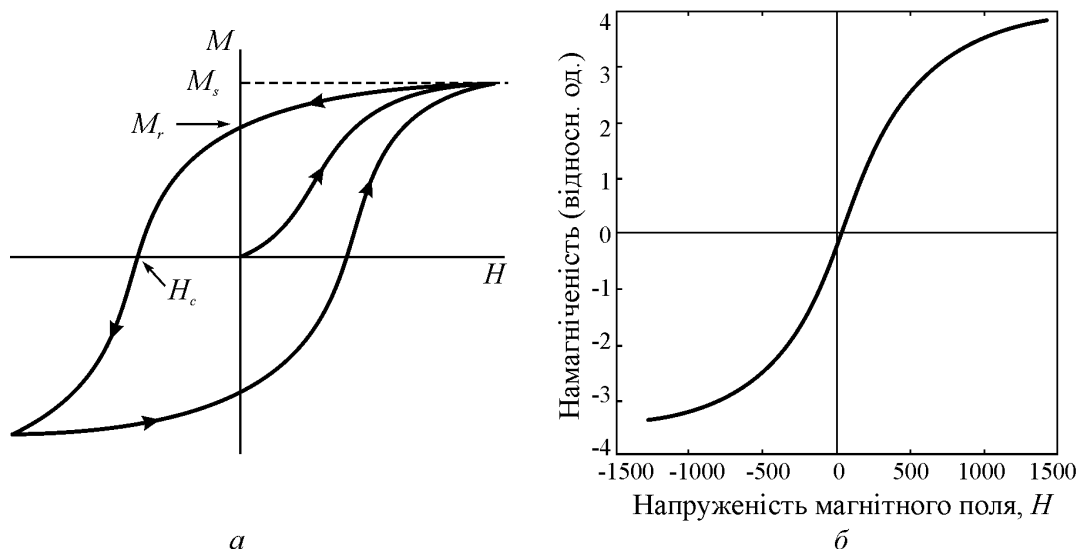


Рис. 5.35. Типовий магнітний гістерезис: а –  $M$  – намагніченість;  $H_c$  – коерцитивне поле; б – безгістерезисна крива намагнічування наноматеріалу Ni-Fe-Co

У цьому разі виникає досить велика енергія анізотропії, що у різних феромагнетиках змушує магнітні моменти вибирати ті або інші напрямки. Однак у наночастинках, через значне порушення структурних зв'язків

атомів, ця енергія не виникає, і тому напрямки орієнтації спінів електронів легко змінюються вже дуже слабким магнітним полем. Тому і не спостерігається гістерезис під час перемагнічування.

Як видно з рис. 5.36, *а*, «магнітом'якість» стає тим помітніша, чим менша частинка. Однак, на відміну від звичайних парамагнетиків, у яких до дуже низьких температур магнітна сприйнятливість задовольняє закону Кюрі ( $\chi \sim K/T$ ), у разі суперпарамагнетиків існує деяка обмежувальна температура, нижче від якої можливості «м'якого», безкоерцитивного орієнтування магнітних моментів вичерпуються (рис. 5.36, *б*). Це обмеження пояснюється тим, що орієнтація магнітних моментів наночастинок «підтримується» тепловим хаотичним рухом, який за низької температури виявляється недостатнім. Значення температури, що блокує цей рух, залежить від розміру наночастинок (рис. 5.36, *б*).

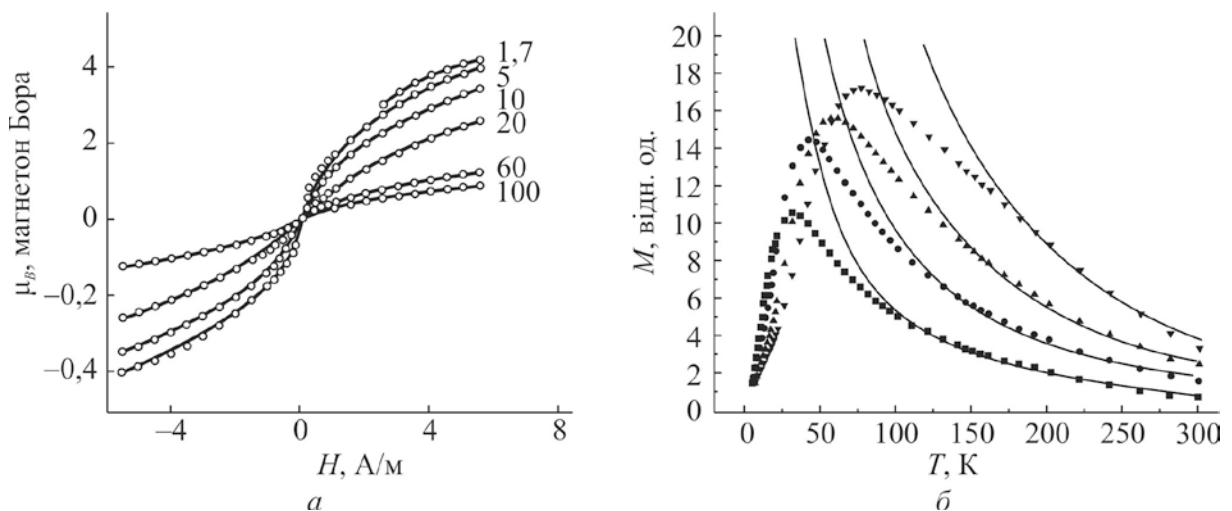


Рис. 5.36. Залежність магнітного моменту наночастинок кобальту: *а* – від напруженості магнітного поля  $H$  для частинок розмірами 1,7...100 нм; *б* – температурна залежність намагніченості

**Магнітнотверді наноматеріали.** Нанотехнології дозволяють керувати значенням коерцитивного поля і досягати дуже великих  $H_c$ . За традиційної рецептури звичайні потужні постійні магніти виготовляють із сплавів неодиму, заліза і бору. За великої залишкової індукції (до 1,3 Тл) їх коерцитивна сила досягає значення  $10^6$  А/м, тобто у мільйон разів вищого, ніж у магнітом'яких сплавах. Нанотехнологія дозволяє значно поліпшити і ці дані.

Результати дослідження впливу розміру наномасштабних зерен на властивості сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  показано на рис. 5.37. З цього рисунка випливає, що для сполуки Nd–B–Fe залишкова намагніченість істотно

зростає, якщо розмір зерна стає меншим за 40 нм (в три рази збільшується і коерцитивне поле).

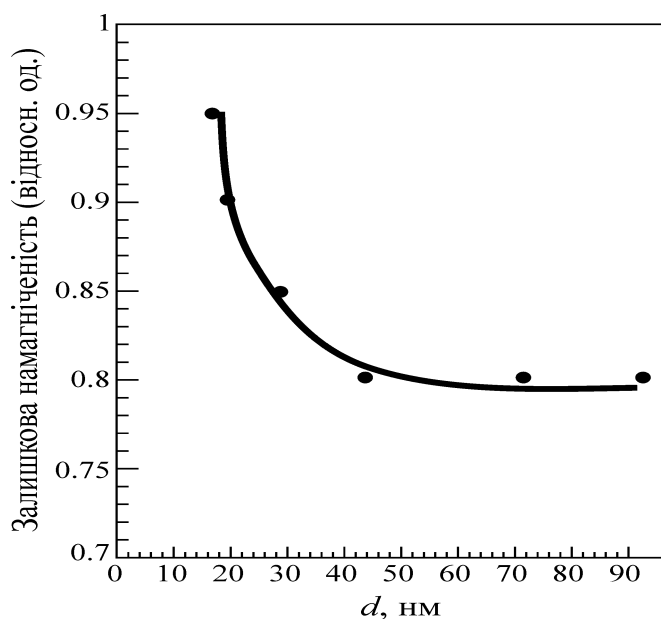


Рис. 5.37. Залежність залишкової намагніченості  $M_r$  від розміру  $d$  часток (віднесеної до значення  $M_s(90)$  для розміру зерен 90 нм)

Інший підхід до зміни параметрів кривої намагнічування цього матеріалу полягає у створенні наномасштабної суміші з магнітотвердих частинок  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  і магнітом'якої  $\alpha$ -фази заліза. Дослідження впливу магнітом'яких частинок заліза, змішаних з магнітотвердою речовиною, підтверджують, що коерцитивне поле можна ще більше збільшити. Це відбувається внаслідок обмінної взаємодії між твердими і м'якими наночастинками, що орієнтує вектор намагніченості частинок м'якої фази у напрямку намагніченості частинок твердої фази.

Таким чином, зменшуючи розмір наночастинок зернистого магнітного матеріалу, можна істотно поліпшити параметри виготовлених з них постійних магнітів.

**Наномагнітні плівки для пристроїв пам'яті ЕОМ.** Вивчення магнітних матеріалів, переважно плівок виготовлених за нанотехнологіями, має на меті збільшити ємність магнітних накопичувачів інформації – таких, як жорсткі диски комп'ютерів. Для досягнення щільності збереження 10 Гбіт ( $10^{10}$  біт) на квадратний дюйм окремий біт повинен займати місце довжиною 70 нм і шириною 1 мкм. Товщина магнітної плівки в цьому випадку має становити близько 30 нм.

Магнітні пристрої для збереження інформації, такі, як жорсткі диски, ґрунтуються на застосуванні дрібних кристаликів зі сплаву хрому і

кобальту. Однією із проблем, що виникають у разі розмірів біту, менших ніж 10 нм, є «самостирання» пам'яті через те, що вектор намагніченості у намагніченій мікроділянці може змінити напрямок під дією теплових флуктуацій. Вирішення цієї проблеми потребує використання нанорозмірних зерен з великими значеннями намагніченості насичення, що характеризуються більш сильною взаємодією між зернами.

За допомогою нанотехнології отримані магнітні нанозерна сполуки FePt з більшим значенням намагніченості, ніж в аналогах. Частинки FePt формуються під час нагрівання розчину ацетилацетонату платини і карбонілу заліза з додаванням відновника. Після розпилення розчину на підкладку він випаровується, залишаючи на ній пасивовані частинки. Тонка плівка, отримана у результаті цієї операції, складається з твердого вуглецевого шару, що містить частинки FePt розміром близько 3 нм. Такий розмір магнітних наночастинок може дозволити досягти щільності запису 150 Гбайт на квадратний дюйм, тобто в 10 разів більшої, ніж у більшості існуючих комерційно доступних носіїв.

Коли розміри магнітних наночастинок стають надто малими, магнітні вектори атомів за наявності зовнішнього магнітного поля орієнтуються однаково у межах зерна, усуваючи складності, що в інших випадках виникають через наявність спільних доменних стінок і ділянок з різними напрямками намагніченості. Причиною є вже згадана особливість нанокластерів – зниження концентрації дефектів структури всередині кластера (дефекти, які виникають у разі застосування технології, легко дифундують на поверхню).

Зазвичай у магнітних носіях інформації використовують витягнуті магнітні зерна. Динамічні властивості поведінки системи витягнутих нанорозмірних магнітних частинок описуються моделлю, де передбачається, що без прикладання магнітного поля еліпсоїдальні зерна мають тільки два можливі стійкі напрямки магнітного моменту: «вгору» або «вниз» відносно довгої осі магнітної частинки, як то показано на рис. 5.38. Залежність магнітної енергії від орієнтації вектора магнітного моменту являє собою симетричну потенціальну яму з двома мінімумами, розділеними потенціальним бар'єром. Під дією теплової флуктуації частинка може змінювати орієнтацію магнітного вектора.

Частинка також може (але з набагато меншою імовірністю) змінити свою магнітну орієнтацію через квантово-механічне тунелювання. Це спостерігається, коли теплова енергія  $k_B T$  набагато менша від висоти бар'єра. Тунелювання – чисто квантово-механічний ефект, який виникає внаслідок

того, що існує певна ймовірність зміни магнітного стану з напрямку «вгору» на напрямок «униз». У зовнішньому магнітному полі потенціал змінюється так, як це показано на рис. 5.38 пунктирною лінією, і у разі досягнення полем значення, що дорівнює коерцитивній силі, один з рівнів стає нестійким.

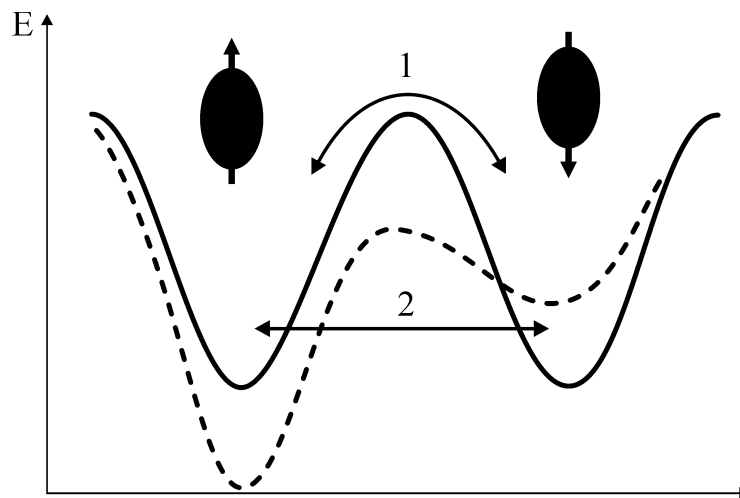


Рис. 5.38. Схема потенціалу подвійної ями, на якій показана залежність енергії від орієнтації магнітного моменту під час відсутності (суцільна лінія) і при наявності (переривчаста лінія) зовнішнього магнітного поля: 1 – термічно активований перехід, 2 – тунельний перехід

Наведена модель просто пояснює багато магнітних властивостей малих магнітних частинок, наприклад, форму петлі гістерезису. Однак така модель має обмеження, що полягає у переоцінюванні значення коерцитивного поля, оскільки вона передбачає лише один спосіб переорієнтації. Магнітна енергія частинок у моделі є функцією колективної орієнтації спінів магнітних атомів, що складають частинку, і зовнішнього магнітного поля. У моделі враховано найпростішу (лінійну) залежність магнітної енергії частинок від їх величини. Однак, коли розмір частинок наближається до 6 нм, більшість атомів містяться на її поверхні. Це означає, що вони можуть мати і такі магнітні властивості, що значно відрізняються від параметрів великих частинок. Показано, що оброблення поверхні наночастинок магнітом якого  $\alpha$ -заліза завдовжки 600 нм та завширшки 100 нм різними хімічними речовинами призводить до зміни коерцитивної сили до 50 %, що вказує на *значущість поверхні* нанорозмірних магнітних частинок у формуванні магнітних властивостей зерна. Таким чином, динамічне поведіння дуже малих магнітних частинок виявляється більш складним, ніж це впливає з розглянутої моделі.

**Магнітні частинки у нанопорах.** Цікавим дослідженням у галузі наномagnetизму є створення матеріалів заповненням пористих субстанцій магнітними наночастинками. У природі існують матеріали з молекулярними порожнинами, заповненими нанорозмірними магнітними частинками. Наприклад, феритин – біологічна макромолекула, що містить 25 % заліза за масою і має форму, що складається із симетричної білкової оболонки, порожньої сфери, внутрішній діаметр якої 7,5 нм і зовнішній діаметр 12,5 нм. Ця молекула у біологічних системах відіграє роль «сховища» заліза  $\text{Fe}^{3+}$  в організмі. Одна чверть заліза, що є в тілі людини, міститься саме у молекулах феритину, а 70 % – у гемоглобіні.

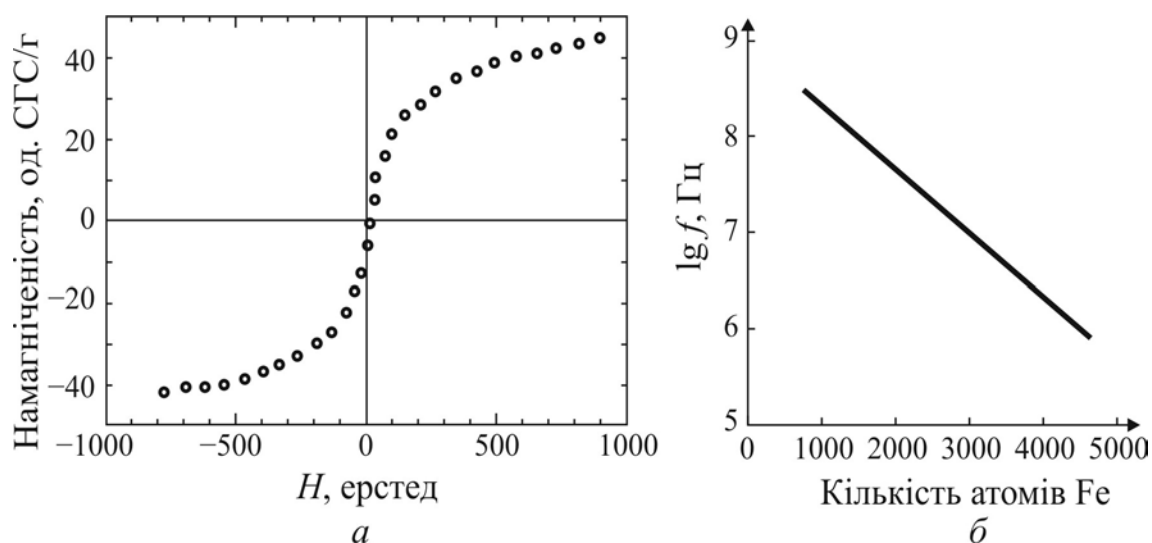


Рис. 5.39. Магнітні властивості феритину: *а* – крива намагнічування; *б* – залежність резонансної частоти від кількості атомів заліза в порожнині молекули

Порожнина феритину в нормальних умовах заповнена квазі-кристалічним оксидом заліза  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Цей оксид заліза із навколишнього розчину може потрапляти у порожнину молекули, в якій кількість атомів заліза може змінюватися від декількох одиниць до декількох тисяч. Магнітні властивості молекули залежать від кількості і типу частинок у порожнині. Вона може бути як феромагнітною, так і антиферомагнітною.

За дуже низьких температур у феритині спостерігається і квантове тунелювання. У такому разі навіть у нульовому магнітному полі за температури 0,2 К намагніченість когерентно тунелює між двома мінімумами.

Ефект тунелювання демонструє резонансна лінія у частотній залежності магнітної сприйнятливості. Результати вимірювання резонансної частоти магнітної сприйнятливості залежно від кількості атомів заліза у кожній молекулі показано на рис. 5.39, *б*. Видно, що частота



зменшується з  $3 \cdot 10^8$  Гц для 800 атомів до  $10^6$  Гц для 4600 атомів у кластері. У разі впливу зовнішнього магнітного поля резонанс зникає, оскільки симетрія подвійної потенціальної ями порушується.

**Магнітоелектроніка (спінтроніка).** В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають, – спінтроніка, яка займається вивченням і практичним застосуванням ефектів і пристроїв, що використовують спіни електронів. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Таким чином, спінтроніка – це напрям наноелектроніки, у якому для подання й опрацювання інформації поряд із зарядом використовується й спін електрона. У сучасній електроніці вже є пристрої, що ґрунтуються на спінових явищах. Це, наприклад, головки, що зчитують інформацію з магнітних дисків (випускаються фірмою IBM), і новий тип магнітної пам'яті – MRAM (*magnetic random access memory* – магнітна пам'ять з довільною вибіркою). Ці пристрої працюють зі використанням ефекту гігантського магнітоопору.

**Гігантський і колосальний магнітоопір.** Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла в разі переміщення його в магнітне поле. У металах і напівпровідниках це явище вже давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності у магнітному полі повинні рухатися по спіральних траєкторіях. У звичайних металах ефект магнітоопору невеликий – підвищення опору відбувається лише на частки відсотка. Але ефект магнітоопору стає помітним у сильних магнітних полях і за низьких температур, коли траєкторія електрона вже істотно викривляється на довжині вільного пробігу (середня відстань, на яку зміщується електрон у металі під дією електричного поля між двома зіткненнями з атомами кристалічної ґратки, з дефектами структури або з атомами домішки). Електричний опір спричиняє розсіювання електронів під час таких зіткнень, оскільки напрямок їх руху після зіткнення змінюється. У немагнітних провідниках, таких як мідь або золото, ефект магнітоопору дуже малий. Через потребу у високих полях і низькій температурі магнітоопір у металах мало використовують на практиці.

Однак у феромагнітних матеріалах величина магнітоопору досягає вже декількох відсотків. Річ у тім, що у феромагнетику без впливу зовнішнього магнітного поля утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти рівнобіжні. Величина доменів для кожного матеріалу індивідуальна, але коли мікроскопічні магнітні домени зникають, то весь феромагнетик перетворюється у єдиний домен, тобто цілком намагнічується. Примітно, що електроопір магнітних матеріалів залежить від кута між магнітним полем і струмом. Це явище назвали *анізотропним магнітоопором*. Незважаючи на порівняно невелике значення цього ефекту, його використовують у приладах для вимірювання магнітних, електричних, механічних й інших фізичних величин, системах автоматизації і сигналізації, засобах збереження інформації.

Недавно ситуація кардинально змінилася через відкриття *гігантського* магнітоопору в матеріалах, штучно створених шляхом осадження на підкладку прошарків феромагнітного і неферомагнітного металів нанометрової товщини. Схему цієї шаруватої структури і напрямки орієнтації вектора намагніченості феромагнітних прошарків показано на рис. 5.40, а.

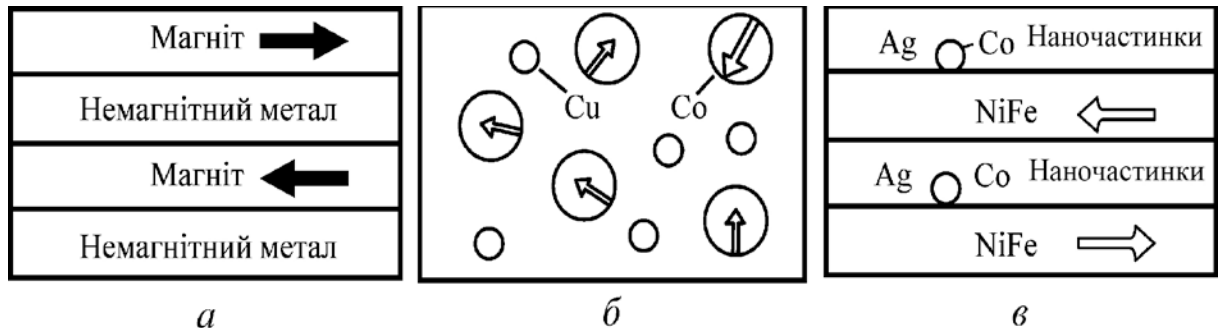


Рис. 5.40. Три структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір:

- а – прошарки немагнітного матеріалу з феромагнітними прошарками, що намагнічені в протилежних напрямках (напрямок намагніченості показано стрілками);
- б – випадково орієнтовані феромагнітні наночастинки кобальту (великі кружки) у немагнітній мідній матриці (малі кружки); в – змішана система, зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni–Fe

Ефект гігантського магнітоопору вперше спостерігався на плівках, у яких чергувалися прошарки заліза і хрому, але потім були виявлені й інші можливі комбінації прошарків, що складають плівку. Так, у шаруватих плівках, складених із прошарків кобальту і міді, магнітоопір набагато більший, ніж у Fe–Cr. Найпростіший пристрій може складатися з двох паралельно розміщених феромагнітних шарів, причому електричний опір залежить від відносної орієнтації спінів магнітних шарів. Якщо у

феромагнітних шарах результуючі магнітні моменти паралельні, то пристрій має малий опір.

Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то опір різко зростає (ефект різкого зниження провідності викликає антиполярна орієнтація спінів). Електричний струм може протікати як перпендикулярно, так і паралельно прошаркам. В обох випадках зміна опору виявляється досить великою (–40 %) і може регулюватися зміною магнітних моментів у феромагнітних шарах.

Вплив постійного магнітного поля на опір багатошарової системи залізо–хром показано на рис. 5.40, *а*. Величина зміни опору залежить від товщини шарів заліза і досягає максимуму за товщини 7 нм, як показано на рис. 5.40, *б*.

Ефект виникає через залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості. Електрони, спін яких напрямлений протилежно напрямку намагніченості  $B$ , розсіюються інтенсивніше, ніж ті електрони, спін яких напрямлений однаково з  $B$ . Прикладання постійного магнітного поля уздовж прошарків орієнтує вектори намагніченості у всіх шарах в одному напрямку. Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості, розсіюються на межі метал–феромагнетик більше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості. Оскільки обидва канали працюють паралельно, то канал з меншим опором визначає повний опір плівки.

Ефект магнітоопору в шаруватих матеріалах є чутливим детектором постійного магнітного поля і основою для створення нових високочутливих головок магнітних дисків, що зчитують інформацію. До відкриття цього ефекту у пристроях магнітного зберігання інформації використовувалися індукційні обмотки як для намагнічування малої ділянки носія у певному напрямку (режим запису), так і для наступного визначення напрямку намагніченості (режим зчитування інформації). Магніторезистивні головки зчитування досконаліші, ніж індукційні.

Матеріали, які складаються з однодоменних феромагнітних наночастинок з випадково орієнтованим вектором намагніченості і що містяться у немагнітній матриці також характеризуються гігантським магнітоопором. Схему такої системи показано на рис. 5.40, *б*. На відміну від шаруватих структур магнітоопір в цій системі ізотропний. У магнітному полі вектори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуються по полю, що зменшує електричний опір. Вплив магнітного поля на опір збільшується

зі збільшенням напруженості поля і зменшенням розмірів магнітних частинок.

Типові результати вимірювань опору на плівці, що складається з наночастинок кобальту в мідній матриці за температури 100 К, показано на рис. 5.41, *а*. Гібридні системи, що складаються з наночастинок у металевій матриці, розміщеній між двома феромагнітними прошарками (див. рис. 5.40, *в*), демонструють аналогічні магніторезистивні властивості.

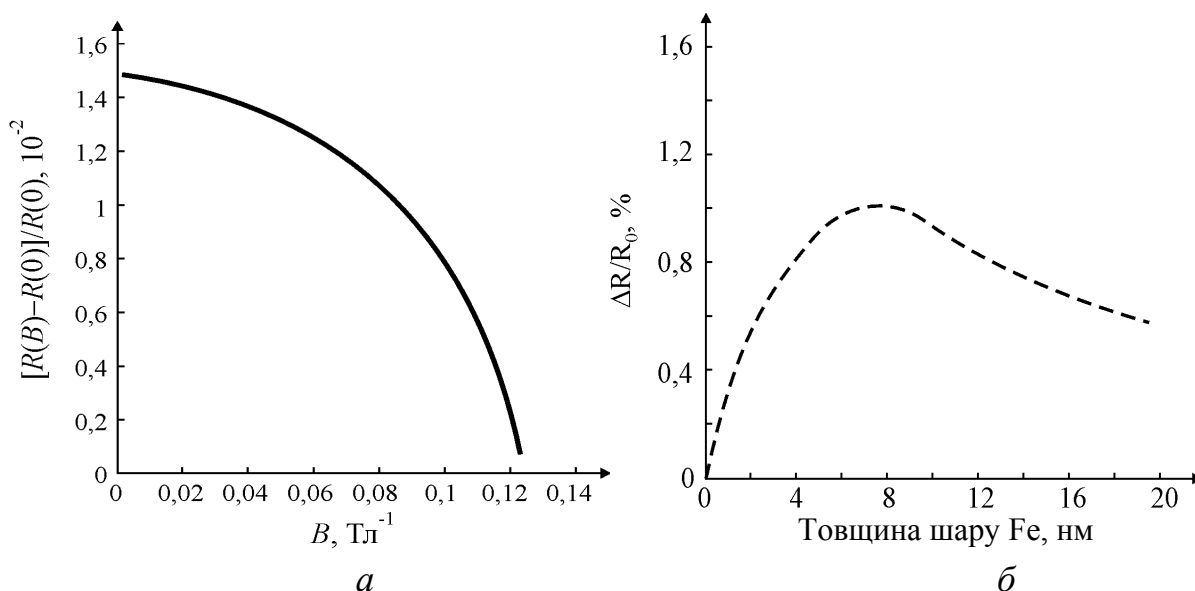


Рис. 5.41. Залежність магнітоопору багат шарової структури Fe–Cr: *а* – від магнітного поля, прикладеного паралельно поверхні шарів; *б* – від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі

Ефект гігантського магнітоопору застосовують не тільки у головках жорстких дисків. На основі таких структур виготовлено чимало сенсорів, перемикачів і невзаємних пристроїв – вентилів-ізоляторів. Низька вартість і мале енергоспоживання забезпечують високу конкурентоспроможність цих пристроїв. Магнітні запам'ятовуючі пристрої на основі приладів з гігантським магнітоопором можуть конкурувати з традиційними напівпровідниковими запам'ятовуючими пристроями за щільністю інтеграції, швидкістю і вартістю.

Деякі матеріали демонструють ще більше значення магнітоопору, ніж показані на рис. 5.40, і таке явище називають **колосальним магнітоопором**. Ці матеріали також мають багато можливостей для застосування, наприклад, у магнітних головках запису або чутливих елементах магнітометрів. Це матеріали зі структурою типу перовскіту, наприклад,  $\text{LaMnO}_3$ , де як марганець, так і лантан мають валентність +3. Якщо іони  $\text{La}^{+3}$  частково замінити двовалентними іонами, наприклад Ca, Ba, Sr, Pb або Cd, то для зберігання електронейтральності деякі іони

марганцю змінюють стан із  $\text{Mn}^{+3}$  на  $\text{Mn}^{+4}$ . У результаті утворюється система зі змішаною валентністю  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ , у якій наявна велика кількість рухливих носіїв заряду. Виявлено, що така система демонструє дуже великий магнітоопір поблизу фазового переходу із магнітної (високо провідної) фази у немагнітну фазу з малою електропровідністю.

Наприклад, опір системи  $\text{La}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{MnO}_x$  в постійному магнітному полі, значення якого 6 Тл, змінюється більше, ніж у тисячу разів. Залежність питомого опору тонкої плівки цього матеріалу від прикладеного постійного магнітного поля показано на рис. 5.42, б.

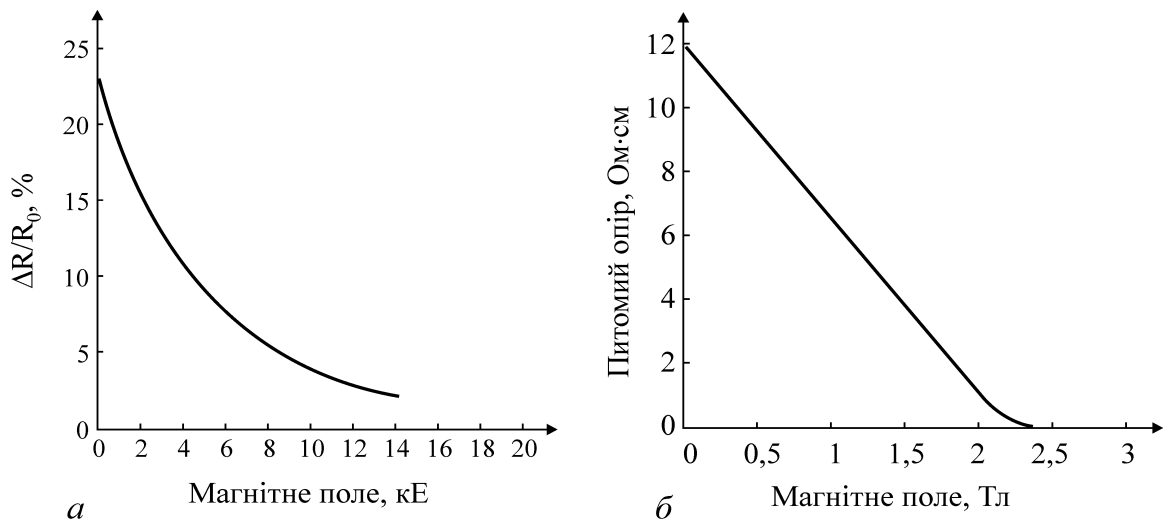


Рис. 5.42. Залежність зміни магнітоопору від прикладеного магнітного поля: а – для тонкої плівки з наночастинок кобальту в мідній матриці; б – для складу  $\text{La-Ca-Mn-O}$  близько точки Кюрі (250 К)

Розвиток спінтроніки істотно підвищує швидкодію комп'ютерів і щільність запису інформації.

**Тунельний магнітоопір.** Тунельний магнітоопір – це ефект спінозалежного тунелювання електронів через нанометровий прошарок діелектрика або напівпровідника, розміщений між двома ферромагнетиками. Така структура має такий же вигляд, як на рис. 5.40, а, б, але замість прошарку міді застосовується прошарок діелектрика ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) або напівпровідника. Як і у випадку гігантського магнітоопору, електрони тунелюють, створюючи струм з одного ферромагнетика в інший, якщо їх намагніченості паралельні. Якщо ж намагніченості ферромагнетиків антипаралельні, то ймовірність тунелювання різко зменшується, а отже і струм через структуру різко зменшується, тобто істотно збільшується її опір. За кімнатної температури зміна опору становить близько 30 %, що дозволяє використовувати

розглянутий ефект у приладових структурах. Як і у випадку використання гігантського магнітоопору застосовують м'який і твердий феромагнетики.

Стан намагніченості зберігається до нового перемикання, тому магнітний перехід можна використовувати як носій одного біта інформації в електронній пам'яті. На основі ефекту тунельного магнітоопору розробляють пам'ять ЕОМ. У таких пристроях використовують досить слабкі струми, і тому вони мають низьке енергоспоживання. Недоліком є те, що струми в них напрямлені перпендикулярно до шарів. Тому зі зменшенням площі шарів електричний опір приладу зростає.

## Узагальнення

1. Поряд з електрикою, *магнетизм* – це один із проявів електромагнітної взаємодії. Виявляється ця взаємодія у тому, що електричні заряди впливають один на одного на відстані за допомогою магнітного поля. Джерелами електричного поля є індивідуальні електричні заряди (електрони або протони). Мікроскопічними джерелами магнітного поля є орбітальні й спінові магнітні моменти елементарних частинок, атомів і молекул, а в макроскопічному масштабі магнітне поле створюється електричним струмом або постійними магнітами.

2. Із загальних положень *класичної* статистичної фізики випливає, що електронні системи *не можуть* мати термодинамічно стійкого магнітного моменту, однак цей висновок суперечить результатам експерименту. Стійкість атома й магнетизм як для атомів, так і для макроскопічних тіл пояснюється у квантовій механіці. Магнетизм атомів та молекул зумовлюють такі явища:

- спінові магнітні моменти електронів (*спіновий* магнетизм);
- рух електронів у оболонках атомів і молекул (*орбітальний* магнетизм);
- спіновий та орбітальний магнетизм нуклонів ядер (*ядерний* магнетизм).

Ядерний магнетизм дуже малий порівняно з електронним магнетизмом, але його застосовують як під час дослідження речовин методом ядерного магнітного резонансу, так і для глибокого охолодження методом ядерного розмагнічування.

3. У багатоелектронних атомах додавання орбітальних і спінових магнітних моментів діє за законами просторового квантування, причому

результуючий магнітний момент  $m_j$  визначається повним кутовим квантовим числом  $j$ :  $m_j = g_j [(j+1)\mu_B]^{\frac{1}{2}}$ , де  $g_j$  – множник Ланде (фактор магнітного розщеплення);  $\mu_B$  – магнетон Бора, що є одиницею магнітного моменту, зумовленого здебільшого спіном електронів,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ . Фактор магнітного розщеплення, або *g-фактор*, характеризує значення магнітомеханічного відношення і залежить від того, як додаються орбітальні й спінові моменти окремих електронів. Для суто орбітального моменту  $g = 1$ , для суто спінового моменту  $g = 2$ .

4. За достатньо високих температур (коли тепловий рух у кристалах перешкоджає встановленню магнітно-впорядкованої структури) всі речовини є або діамагнетиками, або парамагнетиками.

5. *Діамагнетизм* пояснюють прецесією електронних орбіталей атомів, іонів і молекул, тому він властивий усім речовинам. Діамагнітна сприйнятливість речовин невелика ( $\chi \sim -(10^{-6} \dots 10^{-5})$ ), негативна й майже не залежить від температури.

6. *Парамагнітну* сприйнятливість речовини ( $\chi \sim +(10^{-5} \dots 10^{-2})$ ) зазвичай визначають атоми та іони з постійним магнітним моментом. Парамагнітна сприйнятливість, зумовлена механізмом Ланжевена–Кюрі, істотно залежить від температури, за законом Кюрі  $\chi \sim \frac{K}{T}$ , однак для більшості металів парамагнітна сприйнятливість «вільного» газу електронів – не залежить, тому що зумовлена механізмом Паулі:  $\chi \sim +(10^{-6} \dots 10^{-5})$ .

7. Більшість хімічних елементів має відмінний від нуля магнітний момент (наприклад, і атом натрію (Na), й атом хлору (Cl) – парамагнітні), але зазвичай кристали складаються не з атомів, а з іонів або молекул, тому як молекулярний кристал  $\text{Cl}_2$ , так й іонний кристал  $\text{NaCl}$  – діамагнітні. Однією з причин утворення молекул і кристалів є зниження їх енергії завдяки організації «завершеної» – магнітно-скомпенсованої – електронної оболонки з нульовим магнітним моментом, тому в природі діамагнетиків більше, ніж можна було б очікувати, розглядаючи електронні оболонки атомів у Періодичній системі Д.І. Менделєєва.

8. У більшості *діелектриків*, що не містять електронів провідності, магнітні моменти електронних оболонок (орбіталей) іонів або молекул

скомпенсовані (магнітний момент можуть іноді мати лише ядра, але ядерний парамагнетизм надзвичайно малий), тому діелектрики зазвичай діамагнітні. Лише в деяких діелектриках, що мають атоми або іони з некомпенсованими спінами у  $d$ - і  $f$ -електронних оболонках, наявний парамагнетизм Ланжевена–Кюрі.

9. У *металах* може переважати як слабкий діамагнетизм, так і слабкий парамагнетизм. Парамагнетизм металів складається зі спінового парамагнетизму, властивого електронам провідності (парамагнетизм Паулі), та парамагнетизму електронних оболонок атомів (іонів), що утворюють кристалічні ґратки деяких металів. Оскільки енергія Фермі електронів у металах майже не змінюється у разі зміни температури, то й парамагнетизм, зумовлений електронами провідності, від температури не залежить. З огляду на це, наприклад лужні й лужноземельні метали, у яких електронні оболонки іонів позбавлені магнітного моменту, а парамагнетизм зумовлений винятково електронами провідності, мають додатну (парамагнітну) сприйнятливість, яка не залежить від температури. Проте електрони у металах можуть проявляти і діамагнітний ефект (діамагнетизм Ландау), оскільки рух електронів у магнітному полі квантується: якщо зовнішнього магнітного поля немає ( $H = 0$ ), то для електронів у металі немає дискретних стаціонарних станів; якщо  $H \neq 0$ , то вони виникають, тому що під дією сили Лоренца під час руху електрон також обертається навколо напрямку  $H$  із циклотронною частотою  $\omega_c = \frac{eH}{m_e c}$ , а цей складний

рух можна розглядати як осцилятор, що може набувати лише дискретних значень. Зумовлений цим ефектом діамагнетизм Ландау часто робить малий від'ємний внесок у магнітну сприйнятливість металів.

10. Більшість нелегованих *напівпровідників* – діамагнітні. Парамагнітну сприйнятливість легованих напівпровідників зумовлюють електрони провідності, й у найпростішому випадку вона залежить від температури  $T$  експоненціально:  $\chi = AT^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_g T}\right)$ , де  $A$  – константа речовини;  $\Delta E$  – ширина забороненої зони напівпровідника. Однак особливості індивідуальної структури напівпровідників сильно змінюють цю загальну залежність. Таким чином, за низьких температур напівпровідники зазвичай діамагнітні, але за



високих температур у них може проявлятися парамагнетизм електронного газу, який перевищує діамагнітний внесок у сприйнятливість.

11. Магнітні кристали й полікристали зі спіновим і орбітальним упорядкуванням елементарних магнітних моментів проявляють «сильний» магнетизм: магнітна проникність у них може бути достатньо високою, а самі вони – джерелом сильних магнітних полів, що набувають широкого застосування в техніці.

12. Носіями феромагнетизму є некомпенсовані спіни електронів, пов'язані з орбітальними моментами електронів у атомах або іонах кристалічної решітки. Проте лише магнітна взаємодія спінів не здатна забезпечити їх паралельну орієнтацію, характерну для феромагнетиків за температури, нижчої від *точки Кюрі*. У результаті обмінної взаємодії електронів внутрішніх недобудованих оболонок атомів виникають електростатичні сили, які змушують магнітні моменти атомів у феромагнетиках паралельно орієнтуватися один відносно одного.

13. Температурна залежність магнітної проникності феромагнетиків характеризується максимумом у точці Кюрі, а *спонтанна намагніченість* знижується з температурою і зникає у цій точці. Польова залежність намагніченості характеризується гістерезисом, зумовленим переорієнтацією магнітних доменів. Майже всі феромагнетики є *провідниками струму – металами*. У феромагнетиках виникають анізотропія магнітних властивостей, магнітострикція, термострикція, а також інварний та магнітокалоричний ефекти.

14. В *антиферомагнетиках* розташування спінів у атомній решітці впорядковане, але спонтанна намагніченість не виникає, оскільки спінові магнітні моменти сусідніх вузлів ґратки напрямлені антипаралельно й компенсують один одного. Структура з антипаралельним упорядкуванням спінів формується за температури, нижчої від деякої температури, названої *точкою Нееля*. Важливою властивістю антиферомагнетиків є *мала електропровідність*. В антиферомагнітних сполуках *d-* і *f*-металів відбувається фазовий перехід типу «діелектрик–метал». У точці Нееля в електронному спектрі антиферомагнетиків *відкривається енергетична щілина*, оскільки ці сполуки стають напівпровідниками або діелектриками.

15. Розрізняють важливий клас сильномагнітних матеріалів, у яких властивості феро- та антиферомагнетиків поєднуються. Такі

некомпенсовані антиферомагнетики називають *феримагнетиками*. Ця назва походить від сполук оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з оксидами інших металів, тобто феритів, що мають напівпровідникові й феримагнітні властивості. Загальну формулу феритів можна подати у вигляді  $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$ , де Me – двовалентний метал, наприклад Ni, Ca, Mn, Cu.

16. Одна з підрешіток фериту  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  утворюється половиною тривалентних іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , а друга підрешітка – рештою тривалентних іонів заліза й двовалентними іонами заліза  $\text{Fe}^{2+}$ . Магнітні моменти підрешіток антипаралельні, тому магнітні моменти тривалентних іонів заліза скомпенсовані, а спонтанне намагнічування зумовлено магнітними моментами двовалентних іонів металу; зовнішній  $2p$ -шар кисневого аніона повністю заповнений електронами, і його магнітний момент дорівнює нулю.

17. Ферити мають високу магнітну проникність, малу коерцитивну силу, велике значення індукції насичення, а найважливіше – значний електричний опір ( $\rho \sim 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), що дозволяє застосовувати ферити в області високих частот, де звичайні феромагнетики мають суттєві втрати через утворення вихрових струмів. Рідкісноземельні ферити широко використовують у техніці надвисоких частот, а *феритові плівки* – у магнітоелектронних пристроях пам'яті.

18. *Магнони* (або спінові хвилі) – це квазічастинки, введені для опису колективних збуджень системи взаємодіючих спінів у магнітному кристалі, – характеризують елементарний рух магнітних моментів у магнетиках. Магнони поведуться як слабковзаємодіючі квазічастинки, мають цілий спін (що дорівнює одиниці) та лагодяться зі статистикою Бозе–Ейнштейна.

19. Магнони наявні у кристалічних речовинах із впорядкованим розміщенням спінів: феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках. Магنون – це елементарне магнітне збудження у кристалі, за якого спін одного з електронів має протилежну проекцію відносно основного стану. Це збудження може рухатися від одного вузла кристалічної решітки до другого завдяки обмінній взаємодії й характеризується квазіімпульсом та енергією. Властивості магнонів описуються статистикою Бозе. У кристалах із багатьма атомами в елементарній комірці кристалічної решітки існують акустичні й оптичні гілки магнонів, названі так аналогічно до відповідних гілок фононів.

20. Магнони взаємодіють один з одним і з іншими квазічастинками. Існування магنونів підтверджують експерименти з розсіювання нейтронів, електронів та світла в магнетиках, під час яких збуджуються спінові хвилі. Модель магنونів застосовують у фізиці твердого тіла для пояснення не тільки магнітних, але й теплових і високочастотних властивостей магнетиків. Наприклад, підвищена теплоємність  $C$  феромагнітного кристала нижче температури Кюрі (і максимум  $C$  у точці Кюрі) зумовлена тим, що, крім внеску фононів, у теплоємність роблять такий самий внесок магнони. На основі спінових хвиль створюються функціональні прилади НВЧ-діапазону.

21. *Нанофізика* – це новий науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства, що натеper вважається одним з найбільш перспективних. Це створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, сконденсованих з дуже малих кристалів, кластерів, фрагментів, які мають усього  $10^3 \dots 10^6$  атомів. Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що ці речовини мають дуже велике значення коефіцієнта відношення поверхні до об'єму. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями. У деякому сенсі наноструктури дозволяють трансформувати властивості поверхні кристала в об'ємні властивості.

22. *Нанотехнологія* – науково-технічний напрям зі створення матеріалів, функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні електричні й магнітні властивості.

23. Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів дозволяє в широких межах керувати їх характеристиками. Нанотехнології можна застосовувати для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування – як для рекордно магнітом'яких матеріалів, так і для надзвичайно магнітотвердих матеріалів.

24. Магнітні матеріали такого типу, що демонструють здатність до великого намагнічування і в той же час відсутність гістерезису, називаються *суперпарамагнетиками*. Суть цієї назви полягає в тому, що за температури, нижчої від точки Кюрі й у широкому інтервалі температур вони залишаються немовби в парамагнітній фазі.

25. Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла у разі вміщення його в магнітне поле. Багатошарові структури, складені із шарів немагнітного матеріалу, що чергуються між протилежно намагніченими феромагнітними матеріалами, демонструють значну зміну опору під час внесення їх у магнітне поле. Це явище називають ефектом гігантського магнітоопору. Ефект може бути як поздовжнім, якщо електричний струм протікає в площині шарів, так і поперечним – якщо струм є перпендикулярний до шарів.

26. В останні роки активно розвивається нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають – «*спінтроніка*», яка займається вивченням і практичними застосуваннями ефектів і пристроїв, що використовують *спіни електронів*. Спінтроніка вивчає магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

27. Перенос електричного струму через магнітний перехід за певних умов супроводжується процесом перенесення спіну, що призводить, зокрема, до перемагнічування шаруватих нанорозмірних структур. Теоретичний розгляд даного явища ґрунтується на уявленні про *обмінну взаємодію* між електронами (носіями заряду) і магнітними решітками феро-, фери- або антиферомагнетиків.

28. Магнітні матеріали здавна широко застосовують в електротехніці й електроніці, але в останні роки бурхливого розвитку інформаційних технологій вони набувають ще більшої значущості. Магнетики є основними робочими тілами в магнітоакустиці, техніці НВЧ, магнітооптиці й у магнітоелектроніці (спінтрониці). Удосконалення елементів, що засновані на принципі магнетизму, підтримується швидким зростанням мікроелектронних і, особливо, наноелектронних технологій.

#### **Контрольні питання**

1. Основні визначення і формули
2. Невпорядковані магнетики, діамагнетизм
3. Спін електронів
4. Невпорядковані магнетики, парамагнетизм
5. Парамагнітне охолодження
6. Впорядковані магнетики, феромагнетизм
7. Температурні характеристики феромагнетиків

8. Польові характеристики феромагнетиків
9. Теплоємність феромагнетиків
10. Впорядковані магнетики, антиферомагнетизм
11. Впорядковані магнетики, феромагнетизм
12. Магнітострикція та термострикція
13. Ферити на основі рідкісноземельних елементів
14. Гігантська магнітострикція
15. Магнітооптичні явища
16. Наномагнітні матеріали
17. Магнітні частинки в нанопорах
18. Магнітоелектроніка (спінтроніка)
19. Гігантський і колосальний магнітоопір

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
2. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. 400с.
3. Болеста І. Фізика твердого тіла / Л.: Вид-во відділу ЛНУ ім. Франка, 2003. – 479 с.
4. Курик М. Фізика твердого тіла/ М. Курик, В. Цмоць. – К. Вища шк., 1985. – 343 с.
5. Заячук Д. Нанотехнології і наноструктури: навч. посіб. / Д. М. Заячук. Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2009. – 580 с.
6. Горбачев В. Физика полупроводников и металлов: учеб./ В. В. Горбачев, Л.Г. Спицына. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.
7. Шалимова К. Физика полупроводников: учеб. / М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
8. Зеегер К. Физика полупроводников / пер. с англ. – М.: Мир, 1977. 615с.
9. Москалюк В. Физика электронных процессов: К.: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1. – 148 с.
10. Москалюк В. Физика электронных процессов учеб. пособие / В. А. Москалюк. – К.: Аверс, 2004. – Ч. 2. – 186 с.
11. Барабаш Р. И. Физика металлов / Р. И. Барабаш, М. В. Білоус, Б. В. Егоров. К.: Высш. шк., 1992. – 351 с.
12. Уманский Я. С. Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. –М.: Атомиздат, 1978. – 351 с.
13. Фейнман Р. Фейнмановские лекции по физике в 10 т. – М.: Изд-во Мир, 1966.
14. Каганов М. И. Электроны, фононы, магноны / М.: Наука, 1979. – 192 с.
15. Вихман Э. Квантовая физика / Э. Вихман.: в 5 т. Берклиевский курс физики. М.: Наука, 1974 – 415 с.
16. Золотухин И. Основные направления физического материаловедения / Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
17. Кравченко А. Магнитная электроника / Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2002. – 395 с.
18. Заячук Д. Нанорозмірні структури і надгратки: навч. посіб. / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка», 2006. – 220 с.
19. Кравченко А.. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности /– Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 448 с.
20. Драгунов В. Основы наноэлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Физматкнига, 2006. – 494 с.
21. Воронов С. Физическое материаловедение. Перспективные направления материаловедения: учеб. пособие / С. А. Воронов, Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПИ», 2004. – Ч. 1 – 195 с.
22. Гусев А. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 415 с.
23. Лозовский В. Нанотехнология в электронике / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 327 с.
24. Свечников Г. Нанотрубки и графен – материалы электроники будущего / Г. С. Свечников, А. Н. Морозовская. – К.: Логос, 2009. – 164 с.
25. Поплавко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 2. Діелектрики. / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2007. – 390 с.

26. Якименко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 1. Основні напрямки матеріалознавства / Ю.І. Якименко Ю.М., А. С. Воронов, Ю.М. Поплавко, – К. Політехнік, 2011. – 300 с.
27. Поплавко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 3. Провідники та магнетики. / Ю.М. Поплавко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 372 с.
28. Поплавко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 3. Напівпровідники. / Ю.М. Поплавко, В.І. Ільченко, А. С. Воронов, Ю.І. Якименко. – К. Політехнік, 2011. – 333 с.
29. *Nanoelectronics and information technology. Advanced electronic materials and novel devices.* Edited by Rainer Waser. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – 1001 p.
30. *Nanostructured materials and nanotechnology.* Edited by Hari Singh Nalva. Academic Press, 2002. – 834 p.
31. *Van Vlack L. H. Elements of Material Science and Engineering (Sixth edition),* Addison Publishing Co., 1989. – 600 p.
32. *Waser R. Nanoelectronics and information technology /* Wiley-VCH, 2005. – 1001 p.
33. *Poplavko Y.M. Solid state elementary electrophysics. Vol. 1: Symmetry, quasiparticles, metals, magnetism.* Київ, Політехнік, 2011. – 333 с. 362.
34. *Poplavko Y.M. Solid state elementary electrophysics. Vol. 2: Semiconductors, dielectrics, phase transitions.* Київ, Політехнік, 2011. – 333 с. 435.

На в ч а л ь н е   в и д а н н я

Поплавко Юрій Михайлович

## Фізика твердого тіла

Том 1.

Структура, квазічастинки, метали, магнетики

Підручник

*В авторській редакції  
Надруковано з оригінал-макета замовника*

Темплан 201X р., поз. 1-2-004

Підп. до друку XX.XX.201X. Формат 60×84  $\frac{1}{16}$ . Папір офс. Гарнітура Times.  
Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. XX,X. Обл.-вид. арк. XX,X. Наклад XX пр. Зам. № X-X.

---

КПІ ім. Ігоря Сікорського ВПІ ВПК «Політехніка»  
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.  
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15  
тел. (44) 406-81-78